

**C_{4v} SİMETRİSİNDEKİ M(CO)₅L VE M(CO)₅ TİPİ KOMPLEKSLERİN
İNFRARED İNAKTİF KARBONİL GERİLME MODUNUN FREKANSININ
İNFRARED VERİLERİNDEN HESAPLANMASI**

**Elvan ÖZCAN ÜSTÜN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
2003**

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Cemal KAYA

Üye: Prof. Dr. Refik ÖZKAN

Üye: Prof. Dr. Sezai ELAGÖZ

Cemal Kaya
Refik ÖZKAN
Sezai ELAGÖZ

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

01.09/2003

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr. Rauf AMİROV

R. Amirov

C_{4v} SİMETRİSİNDEKİ $M(CO)_5L$ VE $M(CO)_5$ TİPİ KOMPLEKSLERİN
İNFRARED İNAKTİF KARBONİL GERİLME MODUNUN
FREKANSININ İNFRARED VERİLERİNDEN HESAPLANMASI

Elvan ÖZCAN ÜSTÜN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

2003

Danışman:

Prof. Dr. Cemal KAYA

Bölüm-Ünvan

Kimya Bölümü-Prof. Dr.

İmza



Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğünce hazırlanan ve yayınlanan “Yüksek Lisans ve Doktora tez yazım Kılavuzu” adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	ii
SUMMARY	iv
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Metal Karboniller	1
1.2. Metal Karbonillerin Sentezi	2
1.3. Metal Karbonillerde Bağlanma	5
1.4. İnfrared Spektroskopisi ve Metal Karboniller İçin Önemi	9
1.5. Metal Karbonillerin IR Spektrumlarının Analizi	13
1.5.1. Nokta Grupları	13
1.5.2. Karakter Tabloları, İnfrared ve Raman Aktiflik	14
1.5.3. Karbonil Gerilme Bantlarının Simetri Türlerinin Belirlenmesi	17
1.5.4. CO-Ayrımlı Kuvvet Alanları Yöntemi ve Seküler Denklemlerin Türetilmesi	19
1.5.5 C-O Gerilme Bandlarının Simetrik Etiketlenmesi	27
1.5.6 Seküler Denklemlerin Çözümü	28
2. MATERYAL ve YÖNTEM	40
3. BULGULAR ve TARTIŞMA	44
3.1- Bazı $M(CO)_5L$ Tipi Moleküller İçin Hesaplanan β ve B_1 Modunun Frekansları	44
3.2. Bazı $M(CO)_5$ ve $M(CO)_5L$ Tipi Moleküllerin Kuvvet Sabitleri ve ^{13}C -İzotopomerlerinin Frekansları	47
3.3. $M(CO)_5$ ve $M(CO)_5L$ Tipi Moleküller İçin C-O Gerilme Bandlarının Simetrik Etiketlenmesi	59
4. SONUÇLAR	63
KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ	69

ÖZET

Yüksek Lisans

C_{4v} Simetrisindeki $M(CO)_5L$ ve $M(CO)_5$ Tipi Komplekslerin İnfrared İnaktif Karbonil Gerilme Modunun İnfrared Verilerinden Hesaplanması
Elvan ÖZCAN ÜSTÜN

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı SİVAS
Danışman
Prof. Dr. Cemal Kaya, Kimya Bölümü

Metal karboniller ve türevleri, yükseltgenme ve termal bozunmaya karşı oldukça kararlı olup yapılarındaki karbonil gruplarının değişik ligandlarla yerdeğiştirebilmeleri nedeniyle organometalik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi ve çok sayıda organik tepkimede katalizör olarak kullanılmaktadır. Söz konusu tepkimelerin özellikle mekanizmalarının açıklanmasında metal karbonil yapılarının aydınlatılması önemli ipuçları vermektedir.

Titreşimsel veriler ve karbonil ayrımlı kuvvet alanları yöntemi ile metal karbonil komplekslerinin geometrik yapıları ve stereo kimyası başarılı bir şekilde açıklanabilmektedir. Bu yöntemin uygulanmasında iki önemli problemle karşılaşmaktadır. Bunlardan ilki karbonil gerilme bandlarının simetrik etiketlenmesi, diğeri ise bazı sistemler için bilinmeyen sayısı denklem sayısından fazla olan seküler denklemlerin olmasıdır.

C_{4v} simetrisindeki $M(CO)_5L$ ve $M(CO)_5$ tipi metal karbonillerde B_1 modunun infrared inaktif olması, sadece infrared verileri ile seküler denklemlerin çözülmesini imkansız kılmaktadır. Çoğu metal karbonil kompleksi için Raman spektrumu elde edilememesi, infrared inaktif modların frekansını hesaplama yöntemlerinin geliştirilmesini önemli hale getirmektedir.

L grubu büyük moleküllü olan C_{4V} simetri nokta grubundaki $M(CO)_5L$ tipi komplekslerde, C_{4V} simetrisinden sapma nedeniyle, infrared inaktif B_1 modu infraredde zayıfça gözlenmektedir. Büyük moleküllü L grubu içeren moleküllerin bir çoğu için aşağıdaki gibi bir β parametresi tanımlanmıştır.

$$\beta = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_4}$$

Burada λ_1 , λ_2 , λ_3 ve λ_4 sırasıyla $A_1^{(1)}$, $A_1^{(2)}$, B_1 ve E modlarının frekanslarıdır. Çalışılan moleküllerin β parametreleri 0.80 ± 0.02 bulunmuştur. Sonuç olarak B_1 modu infrared inaktif olan komplekslerin B_1 modunun frekansının hesaplanmasında β parametresinin kullanılabileceği bulunmuştur. Bu yaklaşımın geçerliliğini test etmek için

$$\Delta S = \sqrt{\frac{\Delta v^2}{N}}$$

formülü kullanılarak standart sapmalar hesaplanmıştır.

Bulunan sonuçlar literatürde verilen diğer metodlarla elde edilenlerle uyum içindedir.

Çalışılan moleküllerin CO-ayrımli kuvvet sabitleri gözlenen A_1 ve E modlarının frekansları ve hesaplanan B_1 modu frekansından analitik yaklaşım kullanılarak hesaplanmıştır.

β parametreleri C-O gerilme bandlarının etiketlenmesinde de kullanılmıştır. Bu yolla elde edilen etiketlemenin Cotton-Kraihanzel etiketlemesi ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

Anahtar Sözcükler: Metal karboniller, infrared, kuvvet sabitleri, CO-ayrımli kuvvet alanları yöntemi

SUMMARY

M. Sc. Thesis

The Calculation of Frequency of The Infrared Inactive Carbonyl
Stretching Mode From Infrared Data In Complexes of The Types
 $M(CO)_5$ and $M(CO)_5L$ With C_{4v} Symmetry

by

Elvan ÖZCAN ÜSTÜN

Cumhuriyet University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor:

Prof. Dr. Cemal KAYA

Metal carbonyls and derivatives, which are rather against to reduction and thermal decomposition, were used as a initial substance in synthesis of organometallic compounds and as a catalyser in great number of organic reaction, since the carbonyl groups can be substituted with different ligands. Interpretation of the metal carbonyl structure gives important clues to clarifying the mechanism the reaction questioned.

Geometrical structure and stereochemistry of metal carbonyl complexes can be explained succesfully by CO-factored force fields method and vibrational data. When the method is applied to metal carbonyls, two important problems are encountered. The first is the determination of the symmetry species of the observed C-O stretching bands. The second is that the number of the observed CO stretching frequencies is less than the number of unknown (the number of force constants).

For $M(\text{CO})_5$ and $M(\text{CO})_5\text{L}$ complexes, under the C_{4v} symmetry of the carbonyls, the solution of the secular equations by using infrared data is impossible, since the B_1 mode is infrared inactive. The fact that the Raman spectra can not be obtained for most of metal carbonyls requires the development of new methods by which the frequencies of the B_1 mode can be calculated.

When $M(\text{CO})_5\text{L}$ complexes, with C_{4v} symmetry, contain L groups with large molecule, the deviation from C_{4v} symmetry is occurred and therefore the infrared inactive B_1 mode is observed weakly. For a number of complexes containing L group with large molecule, we have defined a β parameter as follows.

$$\beta = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_4}$$

Where λ_1 , λ_2 , λ_3 and λ_4 are the λ parameter of $A_1^{(1)}$, $A_1^{(2)}$, B_1 and E modes, respectively. For the molecules considered the β parameters were found to be in the range of 0.80 ± 0.02 . As a result, we have assumed that this value of β can be used to calculate the frequency of the B_1 mode for complexes B_1 mode of which is infrared inactive. In order to verify the validity of this assumption, the standard deviation was calculated by using the equation

$$\Delta S = \sqrt{\frac{\Delta v^2}{N}}$$

The results were found to be in close agreement with those obtained from the other methods reported in the literature.

The CO-factored force constants of the complexes under study were evaluated by using analytical approach from the observed frequencies A_1 and E modes and the calculated frequency of the B_1 mode.

The β parameters were employed to assign the C-O stretching bands. It was shown that the assignment in this way is in agreement with the Cotton-Kraihanzel.

Key Words: Metal Carbonyls, Infrared, Force Constants, CO-Factored Force Fields Method

TEŞEKKÜR

Konu seçiminden sonuçlanmasına kadarki her aşamada yardımlarını esirgemeyen, değerli bilgi ve birikimleri ile kimya alanında yeni bakış açıları kazandıran danışman hocam Sayın **Prof. Dr. Cemal KAYA** 'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Sayın **Arş. Gör. Duran KARAKAŞ** 'a, ders aşamasındaki desteklerinden dolayı Sayın **Prof. Dr. Süleyman DURMAZ** 'a ve Sayın **Doç Dr. Münevver SÖKMEN** 'e, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nün bütün akademik ve idari personeline, hep yanımda olan dostum Sayın **Arş. Gör. Goncagül SERDAROĞLU** 'na, aileme, sevgi ve anlayışı ile hep güç veren değerli eşim **Nejat ÜSTÜN** 'e çok teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

<i>Şekil 1.1.</i>	CO için moleküler orbital enerji diyagramı	5
<i>Şekil 1.2.</i>	Metal karbonil bağlanması (σ -bağı ve π -bağı oluşumu)	6
<i>Şekil 1.3.</i>	İki sabit nokta arasında yaylarla tutturulmuş bir top	9
<i>Şekil 1.4.</i>	Morse eğrisi	11
<i>Şekil 1.5.</i>	Simetri nokta gruplarının bulunması	13
<i>Şekil 1.6.</i>	$M(CO)_5L$ yapısındaki bir molekülde C-O gerilme titreşimlerini simgeleyen yönsel nicelikler (iç koordinatlar)	18
<i>Şekil 1.7.</i>	$M(CO)_5L$ tipi moleküllerin kuvvet sabitleri ve iç koordinatları	22

ÇİZELGELER DİZİNİ

<i>Çizelge 1.1.</i>	Bazı metal karbonillerin yapıları ve özellikleri	2
<i>Çizelge 1.2.</i>	Geçiş elementlerinin bilinen ikili metal karbonilleri	4
<i>Çizelge 1.3.</i>	Bazı izoelektronik metal karbonillerin karbonil gerilme frekansları	7
<i>Çizelge 1.4.</i>	Simetri elemanları, işlemleri ve simgeleri	15
<i>Çizelge 1.5.</i>	C_{2v} simetri nokta grubunun karakter tablosu	16
<i>Çizelge 1.6.</i>	Oktahedral metal karboniller ve türevlerinin karbonil gerilme bandlarının ve IR aktif olanlarının sayısı	19
<i>Çizelge 1.7.</i>	$M(CO)_5L$ tipi moleküllerde C-O gerilme titreşimlerinin İndirgenebilir gösterimi	23
<i>Çizelge 1.8.</i>	$M(CO)_5L$ tipi moleküllerin iç koordinatlarının simetri işlemleriyle değişimi	23
<i>Çizelge 1.9.</i>	$M(CO)_5L$ tipi moleküllerin kuvvet sabiti matrisi	25
<i>Çizelge 1.10.</i>	cis- $W[C_2H_4(PPh_2)_2](CO)_4$ ün bandlarının simetrik etiketlenmesi	30
<i>Çizelge 1.11.</i>	cis- $Fe(CO)_{4-n}(^{13}CO)_n$ izotopomerlerinin gözlenen ve Cotton Kraihanzel yaklaşımıyla hesaplanan C-O gerilme frekansları	33
<i>Çizelge 1.12.</i>	Bazı geçiş metalleri için k_d sabitleri	36
<i>Çizelge 1.13.</i>	CMC bağ açısına göre A ve B sabitleri	36
<i>Çizelge 1.14.</i>	Bazı ligandların etki sabitleri	37
<i>Çizelge 2.1.</i>	C_{4v} simetri nokta grubundaki $M(CO)_5L$ tipi moleküllerin seküler denklemleri	40
<i>Çizelge 3.1.</i>	Hesaplanan β değerleri ve $\beta=0.80$ alınarak hesaplanan B_1 frekansları	44
<i>Çizelge 3.2.</i>	Cotton-Kraihanzel yöntemi ile bulunan B_1 modu frekansları	48
<i>Çizelge 3.3.</i>	$\beta=0.80$ alınarak yapılan hesaplamaların Timney yöntemi ile karşılaştırılması	49

<i>Çizelge 3.4.</i>	M(CO) ₅ L yapısındaki moleküllerin ¹³ C-izotopomerlerinin simetri türleri ve bu moleküllerin CO-ayrımli seküler denklemleri	50
<i>Çizelge 3.5.</i>	β=0.80 alınarak hesaplanan kuvvet sabitlerinin ¹³ CO-izotopomer yöntemi ile hesaplananlarla karşılaştırılması	53
<i>Çizelge 3.6.</i>	Cr(CO) ₅ molekülünün ¹³ C izotopomerlerinin gözlenen ve hesaplanan frekansları	54
<i>Çizelge 3.7.</i>	Mo(CO) ₅ (N ₂) molekülünün ¹³ C izotopomerlerinin gözlenen ve hesaplanan frekansları	56
<i>Çizelge 3.8.</i>	Bazı M(CO) ₅ ve M(CO) ₅ L tipi moleküller için ¹³ CO-izotopomer, Cotton-Kraihanzel ve önerilen yöntem ile hesaplanan B ₁ frekansları	57
<i>Çizelge 3.9.</i>	Bazı M(CO) ₅ ve M(CO) ₅ L tipi moleküller için β=0.80 değeri ile hesaplanan B ₁ frekansları kullanılarak hesaplanan kuvvet ve etkileşim sabitleri	58
<i>Çizelge 3.10.</i>	β=0.80 değerinin band etiketlemede kullanılması	60

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

aks: Aksiyel

CKM: Cotton-Kraihanzel Metodu

CNPy: Siyanopiridin

Cy: Sikloheksilamin

E.N.: Erime Noktası

ek: Ekvatoryal

IR: İnfrared

k_1 : Trans konumunda CO'dan başka ligand bulunan CO'in kuvvet sabiti

k_2 : Trans konumunda CO bulunan CO'in kuvvet sabiti

k_c : Farklı düzlemlerdeki karbonillerin etkileşim sabiti

k_c^1 : Aynı düzlemlerdeki karbonillerin etkileşim sabiti

köp: Köprülü

Kyn: Kaynak

Ph: Fenil

Prop: Propenil

Py: Piridin

μ : ^{12}CO 'in indirgenmiş kütlesi

μ^1 : ^{13}CO 'in indirgenmiş kütlesi

ν_{CO} : CO Gerilme Titreşim Frekansı

1.GİRİŞ

1.1.Metal Karboniller

Geçiş metallerinin özgün özelliklerinden biri, bazı yüksüz moleküllerle kompleks oluşturmasıdır. Bu moleküllerin en önemlisi karbon monoksittir. Hemen hemen bütün geçiş metalleri ligand olarak karbon monoksit içeren bileşikler oluştururlar. Geçiş metallerinin karbon monoksit ile oluşturduğu bileşikler metal karboniller olarak adlandırılır. Metal karboniller, geçiş elementlerinin organometalik kimyasında çok önemli bir yer tutarlar [47]. Özellikle organometalik kimyanın tarihsel gelişiminde metal karbonillerin önemi büyüktür. Bu önem hem yapısal araştırmalar için ilgi çekici maddeler olmasından, hem de geniş endüstriyel uygulama alanı bulmalarından ileri gelmektedir. Bilinen ilk metal karbonil olan tetrakarbonilnikel(0), 1890 yılında Mond tarafından bulunmasından hemen sonra teknolojiye uygulama bulmuştur. Düşük tenörlü nikel cevherlerinden nikel elde edilmesi için, cevherin karbon monoksit ile tepkimeye girmesi sağlanır. Oluşan uçucu tetrakarbonilnikel(0) kompleksi kolaylıkla ayrılır. Yaklaşık 180⁰C de tetrakarbonilnikel(0) ayrıştırılarak saf nikel metali elde edilir



Bu yöntem Mond prosesi olarak bilinir [37]. Terakarbonilnikel kompleksinin hemen uygulama alanı bulması üzerine diğer geçiş metallerinin karbonilleri araştırılmaya başlanmış ve sırasıyla 1891' de Fe(CO)₅ [16], 1905' te Fe₂(CO)₉, 1907' de Fe₂(CO)₁₂, 1910' da Co₂(CO)₈, Co₄(CO)₁₂ [36] ve Mo(CO)₆ sentezlenmiştir. 1910 yılından sonra uzunca bir süre yeni bir karbonil bulunamamıştır. 1927 yılında Cr(CO)₆, arkasından 1928 de W(CO)₆ sentezlenmiştir. Bundan sonra yeni karbonillerin bulunmasındaki gelişmeler oldukça yavaş olmuştur. Bunlar ligand olarak yalnızca karbon monoksit içeren bileşiklerdir. Hemen bütün geçiş metallerinin CO yanında başka ligandları da içeren kompleksleri vardır [11].

1.2.Metal Karbonillerin Sentezi

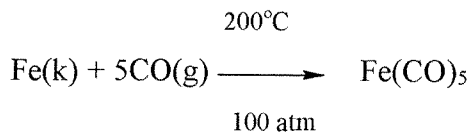
Metal karbonillerin endüstride de geniş kullanım alanı bulmasıyla metal karbonillerin sentezi üzerine de çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

Çizelge 1.1 Bazı metal karbonillerin yapıları ve özellikleri

Bileşik	Yapı	Renk	E.N.(⁰ C)	M-C bağı(pm)	$\nu_{CO}(cm^{-1})$
V(CO) ₆	O _h	SiyahYeşil	70p	200	1976
Cr(CO) ₆	O _h	Renksiz	30p	191	2000
Mo(CO) ₆	O _h	Renksiz	-	206	2002
W(CO) ₆	O _h	Renksiz	P	207	1998
Mn ₂ (CO) ₁₀	D _{4d}	Sarı	154	aks=179,ek=183	2044,2013,1983
Tc ₂ (CO) ₁₀	D _{4d}	Beyaz	160	-	2065,2017,1984
Re ₂ (CO) ₁₀	D _{4d}	Beyaz	177	-	2070,2014,1976
Fe(CO) ₅	D _{3h}	Renksiz	-20	aks=181,ek=183	2034,2013
Ru(CO) ₅	D _{3h}	Renksiz	-22	-	2035,1999
Os(CO) ₅	D _{3h}	Renksiz	-15	-	2034,1991
Fe ₂ (CO) ₉	D _{3h}	Sarı	-	uç=183,köp=201	2082,2019,1829
Co ₂ (CO) ₈	C _{2v}	Turuncu	51p	uç=180,köp=190	2112,2001
Co ₂ (CO) ₈	D _{3d}	Çözelti	-	-	2107,1991
Ni(CO) ₄	T _d	Renksiz	-25	184	2057

P:parçalanmayı göstermektedir.

İkili metal karbonillerin sentezi için en önemli yöntem karbonmonoksit ile ince öğütülmüş metalin doğrudan tepkimesidir [42].

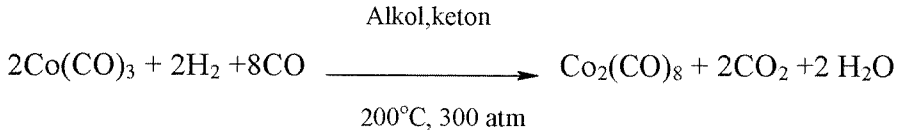


Diğer geçiş metallerinin çoğu karbon monoksitine karşı etkin değildir. Bu metallerin karbonilleri metal halojenürlerden elde edilir [25]. Genel yöntemde metal halojenürlerin tetrahidrofuran (THF) gibi organik çözücüdeki süspansiyonu

200-300 atm basınç altında ve 300⁰C'de çok değişik indirgenler kullanılarak karbon monoksit ile tepkimeye sokulur. Yaygın olarak kullanılan indirgenler sodyum, magnezyum ve alüminyum gibi elektropozitif maddelerdir.

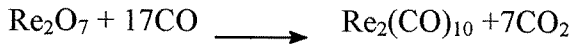


Bununla birlikte, karbon monoksit-hidrojen karışımı hem çok kuvvetli bir indirgen hem de CO ligandını içermesi nedeniyle bazı metal karboniller bu yolla elde edilebilir.

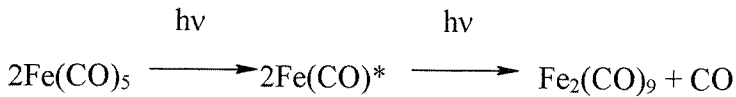


Geçiş metallerinin bilinen ikili metal karbonilleri çizelge (1.1) de verilmektedir.

Bazı metal karboniller metal oksitlerin yüksek sıcaklıkta (300⁰C) ve yüksek basınç (300atm) altında karbon monoksit ile indirgenmesinden elde edilir.



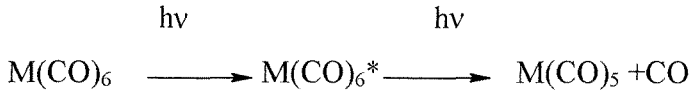
Metal karbonil türevlerinin sentezinde ise fotokimyasal yöntem yaygın olarak kullanılmaktadır. Fotokimyasal tepkimelerin ilk klasik örneği aşağıdaki gibidir.



Strohmeier ve arkadaşları M(CO)₆ (M: Cr, Mo, W) dan yola çıkılarak bir karbonilin ayrılmasıyla M(CO)₅ ara ürününün elde edildiğini ileri sürmüşlerdir.

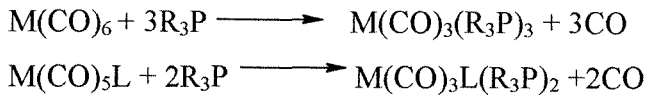
Çizelge 1.2 Geçiş elementlerinin bilinen ikili metal karbonilleri

5(VB)	6(VIB)	7(VIIB)	8(VIII B)	9(VIII B)	10(VIII B)
V(CO) ₆	Cr(CO) ₆	Mn ₂ (CO) ₁₀	Fe(CO) ₅ Fe ₂ (CO) ₉ Fe ₃ (CO) ₁₂	Co ₂ (CO) ₈ Co ₄ (CO) ₁₂	Ni(CO) ₄
	Mo(CO) ₆	Te ₂ (CO) ₁₀ Te ₃ (CO) ₁₂	Ru(CO) ₅ Ru ₃ (CO) ₁₂	Rh ₂ (CO) ₈ Rh ₄ (CO) ₁₂ Rh ₆ (CO) ₁₆	
	W(CO) ₆	Re ₂ (CO) ₁₀	Os(CO) ₅ Os(CO) ₁₂	Ir ₂ (CO) ₈ Ir ₄ (CO) ₁₂	



Bulunan M(CO)₅ oldukça reaktif bir üründür ve buradan yola çıkılarak çeşitli metal karbonil türevleri oluşmaktadır.

Metal karbonil türevleri, metal karbonillerin yer değiştirme tepkimeleriyle elde edilmektedir. Bu tepkimelerin çoğu ısısal olarak yürümektedir. Karbonille yer değiştiren ligandın sayısı metal-karbon bağının kuvvetine bağlıdır. Eğer yer değiştiren ligand, karbonilden daha zayıf π alıcı kompleks ise kompleksteki karbonillerin trans konumu, giren ligandla doldurulduktan sonra tepkime sonlanır. Buna VIB grubu metal karboniller ve halojenli türevlerinin trimetilfosfin(R₃P) ile yer değiştirmeleri örnek olarak verilebilir.

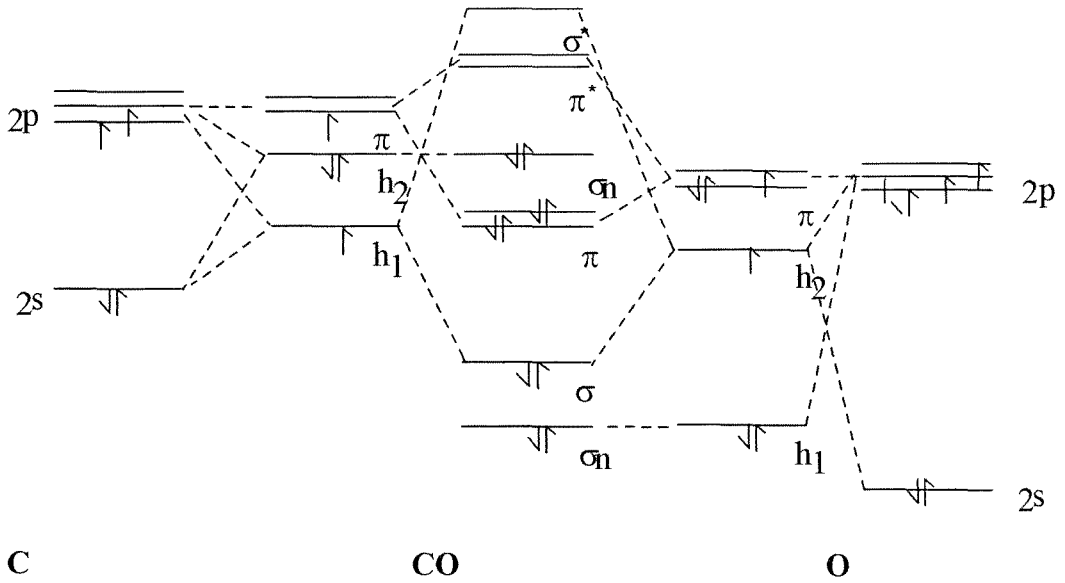


Eğer metal karboniller PF₃(triflorofosfin) gibi karbonilden daha kuvvetli π alıcı ligandla yer değiştirme tepkimesine girerse karbonillerin hepsinin yer değiştirmesi mümkündür. F(CO)₅ ve Ni(CO)₄'ün PF₃ ile tepkimesinden bu bileşiklerin bütün türevleri sentezlenmiştir.

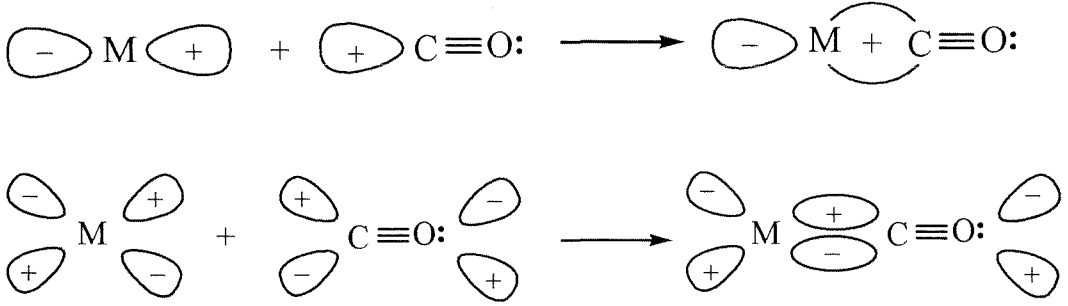
1.3.Metal Karbonillerde Bağlanma

Karbon monoksit, karbon ve oksijen arasında lokalize olmuş 2 tane dolu σ ve bir tane dolu moleküler orbitaline sahiptir. Ayrıca karbon ve oksijen atomları üzerinde bağ yapmamış elektron çiftleri vardır.

Şekil (1.1)'de de görüldüğü gibi bağlanmaya girmeyen yüksek enerjili elektron çiftleri karbon karakterli olduğundan, metale karbon tarafından bağlanır. Metal karbonillerde metal karbon bağı π ve σ kombinasyonu olarak bilinir. Karbonun bağ yapmamış hibrit orbitalinin metalin boş d orbitali ile örtüşmesinden σ bağı, karbon monoksitin π moleküler orbitalinin metalin dolu $d\pi$ orbitali ile örtüşmesinden π bağı oluşur. σ ve π bağların oluşumu şekil (1.1)'de sembolik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.1 CO için moleküler orbital enerji diyagramı



Şekil 1.2 Metal karbonil bağlanması (σ -bağı ve π -bağı oluşumu)

Karbonil δ bağı ile metale, metal ise π bağı ile karbonil grubuna elektron verir. Karbonil elektronlarının metalin boş d orbitaline verilmesiyle metal üzerindeki elektron yoğunluğu artmaktadır. Metal bu elektron yoğunluğunu azaltmak için karbonilin boş olan π^* orbitaline $d\pi$ elektronlarını vererek π bağlarını oluşturur. Bu olay geri bağlanma olarak bilinir. Geri bağlanma sonucu metal-karbon bağı derecesi artarken, karbon-oksijen bağının derecesi düşer.

Geri bağlanmaya etki eden faktörler metal karboniller üzerindeki yük veya metalin yükseltgenme basamağıdır. Düşük yükseltgenme basamağındaki metal, π bağı yoluyla karbon monoksit üzerindeki yük yoğunluğunu artırır. Böylece metal-karbon bağı kuvvetlenir ve kısalır. Bu etkinin sonucu olarak karbon-oksijen bağı zayıflar ve uzar. Bağ üzerindeki bu değişikliklerin karbonil ve karbonil türevlerinin spektroskopik olarak incelenmesinde sağladığı yararlar daha sonraki konularda tartışılacaktır. İzoelektronik moleküllerde metalin yükseltgenme basamağı ile C-O gerilme frekanslarındaki değişim çizelge (1.3) de gösterilmektedir. Çizelge 1.3’de görüldüğü üzere metalin yük yoğunluğu arttıkça geri bağlanma artmakta ve kuvvetlenen metal karbon bağına karşın zayıflayan C-O bağı daha düşük frekanslarda pik vermektedir.

Çizelge 1.3 Bazı izoelektronik metal karbonillerin karbonil gerilme frekansları

Kompleks	$\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$	Kompleks	$\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$	Kompleks	$\nu_{\text{C-O}}(\text{cm}^{-1})$
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	2057	$\text{Mn}(\text{CO})_6^+$	2090	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	2034,2014
$\text{Co}(\text{CO})_4^-$	1886	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	1981	$\text{Mn}(\text{CO})_5^-$	1995,1863
$\text{Fe}(\text{CO})_4^{-2}$	1786	$\text{V}(\text{CO})_6^-$	1859		

CO'nin moleküler orbitalleri iki yönden dikkat çekicidir. Birincisi, en yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) karbon üzerinde geniş bir loba sahiptir. Böylece, bir engelle karşılaşmaksızın uygun metal orbitaline yönelebilir ve elektronlarını kolayca metal atomuna verebilir, bu nedenle σ verici özelliği yüksektir. İkincisi, karbon monoksit iki boş π^* orbitaline (LUMO, en düşük enerjili boş moleküler orbital) sahiptir. Bunlarda karbon üzerinde, oksijeninkinden daha geniş bir loba sahiptir. Uygun simetrideki ve d orbitalinde elektron bulunan bir metal atomu, elektron yoğunluğunu bu π^* orbitaline verebilir.

Bu iki bağlanma, sinerjik etki oluşturur. Sinerji, karışımın etkisinin karışımı oluşturan bileşenlerin bireysel etkileri toplamından fazla olması durumudur. Burada, σ -verici etkisi ile π -alıcı etkisi aynı anda olduğundan, net etki bu iki etkinin toplamından daha fazladır. CO; σ orbitali ile elektron yoğunluğunu bir metal atomuna verebilir; metal üzerindeki elektron yoğunluğu ne kadar artarsa, bu elektron yoğunluğu CO'nin π^* orbitallerine o kadar etkin şekilde geri verilir. Net etki, metal ile CO arasında kuvvetli bir bağlanma meydana getirir.

Bu bağlanmanın kuvveti, kompleksin yükü ve metal çevresindeki ligandın özelliği gibi çeşitli faktörlere bağlıdır.

CO'nin σ -verici özelliği C-O bağı zayıflatır, çünkü elektronlar karbonilin bağ orbitallerinden verilir. Benzer şekilde karbonilin π -alıcı özelliği C-O bağı zayıflatır, gelen elektronlar karbonilin karşıbağ molekül orbitallerine girer. CO'nin hem σ -verici hem de π -alıcı özelliği C-O bağı zayıflatacak (bağ uzunluğu artacak) ve C-O bağı gerilme titreşimi düşecektir.

CO genellikle uç ligant olarak –yani metale tek ucundan bağlı-bulunmasına rağmen, iki veya daha fazla metal arasında köprü oluşturduğu yapılarda bilinmektedir [35].

Köprülü ligandların titreşim kipleri ile C-O gerilme titreşimin dalga sayısı arasında bir ilişki vardır. CO ligandı iki metal arasında köprü oluşturduğunda, her iki metal de CO'nin π^* orbitallerine elektron yoğunluklarını verebilirler, C-O bağı zayıflar ve gerilme titreşimi düşer. Sonuç olarak, köprü karbonillerin C-O gerilme titreşimleri, uç karbonillerin gerilme titreşimlerinden daha düşüktür. CO'nin üç metal atomu arasında köprü oluşturması halinde, C-O bağı daha da zayıflar ve gerilme titreşimi daha düşük dalga sayısına kayar.

Normal olarak uç ve köprü karbonil ligandları 2-elektron vericisi olarak düşünülür. Köprü oluşturduklarında verilen elektronlar metal atomları arasında paylaşılır.

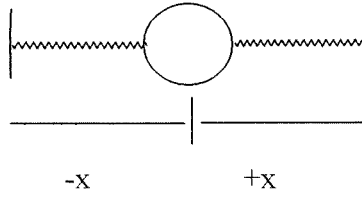
Sadece metal atomu ve CO içeren pek çok ikili karbonil kompleksi vardır. Bu komplekslerin büyük çoğunluğu 18-elektron kuralına uyar.

İkili karbonil komplekslerinin yapıları ile ilgili ilginç bir durum, periyodik çizelgede aşağı inildikçe geçiş metallerinin karbonil köprüsü oluşturma eğilimlerinin azalmasıdır. Bu durum, geçiş metal atomlarının büyüklüklerinin artması ile köprü karbonil orbitallerinin metal ile uygun etkileşme yapamaması şeklinde açıklanmaktadır.

CO ligandının diğer bir davranışından söz etmekte yarar vardır. CO karbon ucundan bağlanabildiği gibi bazen de oksijen ucundan bağlanabilir [35]. O-bağlı karboniller ilk olarak, metal karbonil komplekslerinin, $AlCl_3$ gibi Lewis asitlerine karşı elektron verici olarak davrandığı ve bu yolla CO iki metal arasında köprü oluşturduğundan ortaya çıkmıştır. Günümüzde, CO'nin geçiş metal atomlarına oksijenden bağlandığı ve C-O metal bağlarının genellikle açılal olduğu pek çok örnek bilinmektedir [35]. Bir Lewis asidinin oksijene bağlanması sonucunda C-O bağı önemli derecede zayıflayarak uzar ve C-O gerilme titreşimi düşük dalga sayısına kayar.

1.4.İnfrared Spektroskopisi ve Metal Karboniller İçin Önemi

N atomlu bir molekül 3N serbestlik derecesine sahiptir. Bu hareketlerin 3'ü dönme, 3'ü ötelenme ve geri kalan 3N-6 (lineer moleküllerde 3N-5) tane hareketi ise temel titreşim hareketleridir. Molekülün titreşim hareketleri ile ilgili enerjiler elektromagnetik spektrumun innfrared bölgesine tekabül eder. Bu nedenle moleküllerin titreşim hareketlerini inceleyen spektroskopi dalına infrared spektroskopisi denir.



Şekil 1.3 İki sabit nokta arasında yaylarla tutturulmuş bir top

Moleküldeki titreşim hareketleri klasik mekanikte bir yaya benzetilir [39]. Ancak yayın titreşimi harmonik olmasına rağmen moleküldeki titreşimler anharmoniktir. Bununla birlikte, atomlar gibi küçük parçacıklar için kuantum mekaniksel bir yaklaşım gerektirdiği açıktı. Bir temel oluşturması amacıyla önce yay hareketinin incelenmesinde yarar vardır. Bir top (yada herhangi bir cisim) iki sabit nokta arasında bir yay tarafından tutulduğunda, eğer sabit noktalardan birinin yönüne doğru hareket ettirilirse, top doğrusal olarak hareket eder. Topun denge pozisyonundan ayrılması, topu denge pozisyonuna döndürme eğiliminde yeni bir kuvvetin oluşmasına neden olur. Bu yeni kuvvet Hooke Yasası'na göre topun x ile ifade edilen yer değiştirmesi ile orantılıdır ve

$$F = -k.x \quad (1.1)$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki k orantı sabiti kuvvet sabiti olarak adlandırılır. Kuvvet sabiti yayın sertliğinin bir ölçüsüdür; kuvvetli ve esnek olmayan yaylar daha büyük k değerlerine sahiptir. Topun Hooke Yasası'na uygun olarak yaptığı bu titreşimsel hareketin frekansı

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1.2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada m ; topun kütlesini ifade etmektedir. Eğer frekansın dalga sayısı cinsinden ifade edilmesi istenirse;

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1.3)$$

eşitliği elde edilir. Burada c ışık hızıdır. İnfrared spektroskopisinde kullanım kolaylığı açısından dalga sayısı değerlerinin kullanımı yaygındır. Bu çalışmada da dalga sayısı değerleri kullanılmış olmasına rağmen benzer literatürlere paralel olarak frekans diye ifade edilmiştir.

Daha öncede belirtildiği gibi söz konusu cisim atomlar gibi küçük parçacıklar ise davranışı incelemek için kuantum mekaniksel yaklaşımlar gerekir. Sisteme kuantum mekaniksel sınırlamalar uygulandığında enerji ifadesi;

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1.4)$$

şeklini alır. Burada v , titreşim kuantum sayısı olup $v=0,1,2,3,\dots$ şeklinde değerler alır.

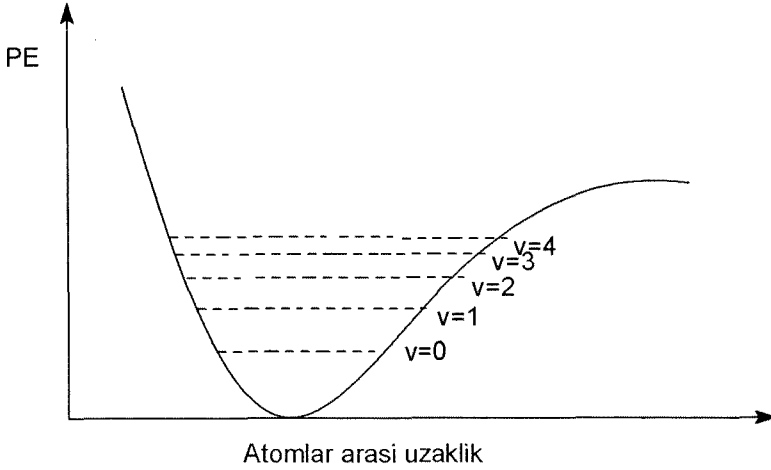
En basit moleküler sistemlerin titreşimsel hareketlerinin analizi için ise diatomik moleküllerin bir yay ile bağlanmış iki toptan oluştuğunu düşünmek kolay ve öğretici olacaktır. Kütleleri m_1 ve m_2 olan iki top ve iki topun bir yay tarafından bağlandığını düşünüldüğünde, bu topların harmonik olduğu varsayılan salınımının frekansının dalga sayısı cinsinden değeri (1.3) eşitliğine benzer şekilde aşağıdaki gibi yazılır.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.5)$$

Burada tek bir parçanın kütlesi yerine μ indirgenmiş kütle kullanılmaktadır. İndirgenmiş kütle,

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.6)$$

şeklinde tanımlanır. Burada μ değeri kullanılmasıyla iki parçacığın hareketi tek bir kütleli hareketi olarak ifade edilmektedir.



Şekil 1.4 Morse eğrisi

Daha önce belirtildiği üzere yay modeli moleküler titreşimi tam olarak açıklamaz. Çünkü iki atom birbirine yaklaştıkça iki çekirdek arasındaki Coulomb itme kuvvetleri potansiyel enerjinin beklenenden daha hızlı artmasına neden olacak ve bu türden etkiler hareketin harmoniklikten sapmasına neden olacaktır. Bu durum şekil (1.4) deki Morse eğrisinde görülmektedir. Bir anharmonik titreşiminin v . düzeyinin enerjisi;

$$E_v = \left(V + \frac{1}{2}\right)h\nu - \left(V + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu X_e + \left(V + \frac{1}{2}\right)^3 h\nu Y_e \dots \dots \dots \quad (1.7)$$

şeklinde ifade edilir. Burada X_e , Y_e , Z_e ,... anharmoniklik sabitleridir ve bunların $|X_e| > |Y_e| > |Z_e|$ şeklinde olduğu da bilinmektedir.

1.7 eşitliği kullanılarak örnek hesaplamalar yapıldığında anharmonik kademeler eşit olarak dağılmadıkları ve daha yüksek titreşimsel kademelerde bir noktada birleştikleri görülmektedir(bakınız Morse eğrisi).

Harmonik bir harekete seçim kuralları uygulandığında $\Delta v = \pm 1$ geçişlerine izin vermektedir. Oysa harmoniklikten sapmalar seçim kurallarından sapmalara da neden olmaktadır. Yüksek titreşim kuantum sayılarında ve ΔE küçüldüğünde $\Delta v = \pm 2$ ve $\Delta v = \pm 3$ gibi geçişlerin gözlenmesi mümkün olur. Bunlara 1. ve 2. üstton bandları denir. Bunun yanında atomik titreşimlerin anharmonikliğinden iki bandın frekansının farkına $(v_1 - v_2)$ ve toplamına $(v_1 + v_2)$ eşit olan bandlar gözlenmektedir.

Bunlar ise kombinasyon bandı olarak adlandırılmaktadır. Kombinasyon ve üstton bandları temel geçişlerden daha düşük bir gözlemlenme olasılığına sahip olmaları nedeniyle şiddetleri temel titreşimlerin şiddetlerinden daha düşüktür.

Daha önce belirtildiği gibi karbonil ve merkez atom arasındaki bağda etkili π geri bağlanmaları gerçekleşmektedir. Karbon-oksijen bağında, π geri bağlanmasından dolayı ortaya çıkan zayıflama, IR spektroskopisinin metal karbonillerin incelenmesinde kullanılmasını mümkün kılmaktadır. CO gerilme titreşim frekansı metal ile karbon monoksit arasındaki π geri bağlanmasına çok duyarlıdır. π geri bağlanmasındaki küçük bir değişiklik CO gerilme titreşim frekansında değişikliğe neden olmaktadır. Böylece IR spektrumlarında CO gerilme titreşimlerine ait soğurma bandlarının frekansları gözlenerek metal karbonildeki yapısal ve elektronik değişimleri izlemek mümkündür.

CO gerilme titreşim frekansı karbon-oksijen bağının kuvvetine bağlı olarak değişir [38]. Karbon-oksijen bağında metal-karbonil π bağlanmasından etkilendiği için, metal-karbonil bağı üzerindeki yapısal ve elektronik etkiler kendini CO gerilme titreşim frekanslarında gösterir. Örneğin sadece karbonil gerilme titreşim frekanslarına bakarak bir molekülün köprü karboniller içerip içermediğini anlamak çok kolaydır. Çünkü terminal karbonillerin titreşim bantları $2100-1800\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülürken, köprü karboniller $1850-1700\text{ cm}^{-1}$ arasında soğurma bantları verirler.

Simetri ve grup teorisinin uygulanması ile bir metal karbonil titreşim spektrumundaki verilerden geometrik yapısı ve stereokimyası hakkında önemli bilgiler elde edilir. Titreşim spektrumlarında gözlenen C-O gerilme bandlarının sayısı ve şiddeti molekül simetrisine bağlıdır. Grup teorisinin uygulanmasında, karbonil gruplarının lokal simetrisi göz önüne alınır ve enerji ayrımlı kuvvet alanları yaklaşımı kullanılır.

Sonuç olarak, C-O bağının π -bağ derecesini belirlemede, metal karbonilin bir uç metal karbonil mi, yoksa köprülü metal karbonil mi olduğunu saptamada, metal karbonilin başlangıç maddesi olarak kullanıldığı tepkimelerde araürünün stereokimyasını belirlemede, tepkime mekanizmasının önerilmesinde IR spektrumlarındaki verilerden yararlanılır.

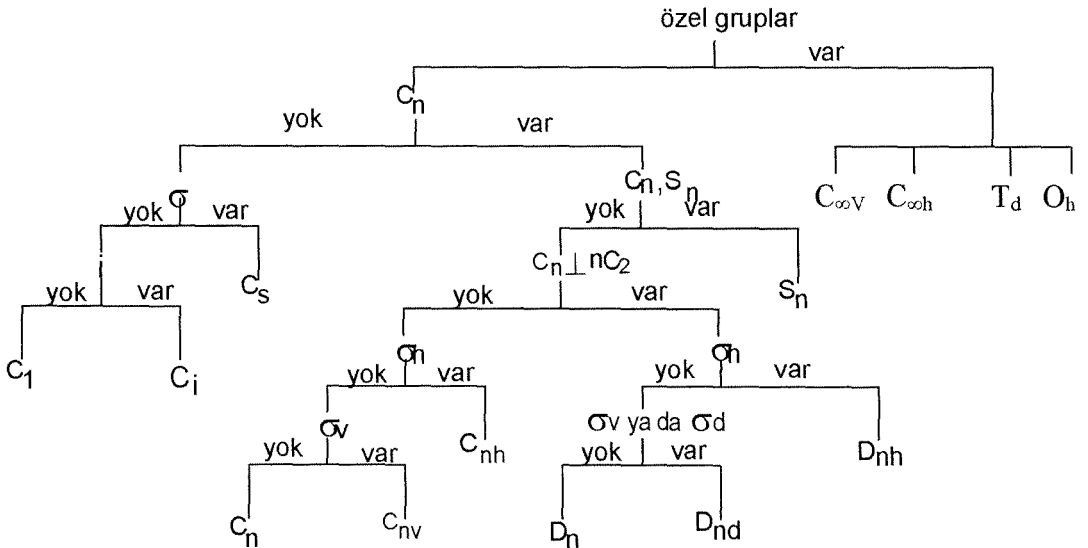
1.5. Metal Karbonillerin IR Spektrumlarının Analizi

Metal karbonillerin IR spektrumlarının kuramsal analizi, spektrumda gözlenen band sayısını belirlemeyi ve bandların frekanslarını hesaplamayı kapsar. Daha öncede belirtildiği üzere böylesi bir analiz, simetri ve grup teorisinin uygulanmasını gerektirir. Bu uygulama şu aşamaları içerir: Molekülün simetri nokta grubunun belirlenmesi, C-O gerilme bandlarının simetri türlerinin saptanması ve bandların simetrik etiketlenmesi, CO-ayrılmış seküler denklemlerin türetilmesi ve çözülmesi.

1.5.1. Nokta Grupları

Moleküller simetri özelliklerine göre sınıflandırılır. Molekülün simetrisi çizelge 1.4'te verilen simetri elemanları ile tanımlanır. Simetri işlemi, simetri elemanlarına uygulanan bir dönü, bir terslenme yada bir yansıma işlemidir. Bu işlem sonucu, molekül eşdeğer bir yönelme alır. Diğer bir ifade ile başlangıçtaki görünümü ile ayırdedilemeyen bir görünüme sahip olur.

Her molekül bir simetri işlemleri kümesine sahiptir. Bu simetri işlemleri kümesine molekülün nokta grubu denir. Moleküllerin nokta gruplarının saptanmasında şekil 1.5'teki şema kullanılır.



Şekil 1.5 Simetri nokta gruplarının bulunması

Metal karbonillerin nokta gruplarının belirlenmesinde CO'in dışındaki diğer ligandlar birer nokta olarak gözönüne alınır. Pratikte ligandın yapısının nokta grubunu etkilediği bilinmektedir. Çalışmada ele alınan $M(CO)_5L$ tipi bir molekülün simetri nokta grubu şekil 1.5' teki sıraya göre şöyle bulunur: molekül özel nokta grubu değildir. C_4 içeriyor. C_4 'e dik 4 tane C_2 içermiyor. σ_h içermiyor. σ_v içeriyor. Bu durumda molekül C_{4v} nokta grubundadır.

1.5.2. Karakter Tabloları, İnfrared ve Raman Aktiflik

Karakter tabloları, simetri nokta gruplarının simetri işlemlerini, indirgenemez gösterimleri ve simetri türlerini içeren tablolarıdır. Örnek bir tabloya ayrıntılı olarak incelemek daha uygun olacaktır. Çizelge (1.6) de gösterildiği üzere bir karakter tablosu dört kısımdan oluşur.

I.KISIM:Bu kısımda simetri nokta grubunu ve indirgenemez gösterimleri belirten simetri türlerinin simgeleri yer almaktadır. Ana simetri eksenine göre simetrik olanlar A ile ana simetri eksenine göre simetrik olmayanlar B ile gösterilir. İndirgenemez gösterimlerin alt indisleri de kullanılır. Ana simetri eksenine dik C_2 eksenine göre simetrik olanlar için 1, simetrik olmayanlar için ise 2 alt indis kullanılır. Ana simetri eksenine dik C_2 ekseni olmayan nokta gruplarında δ_v esas alınır. Bunun yanında, eğer molekül δ_h eksenine göre simetrik ise (') indisi, eğer δ_h 'a göre antisimetrik bir molekül ise (") indisi kullanılır. Ayrıca g alt indis simetri merkezine göre simetrikliği, u ise antisimetrikliği temsil eder. Yukarıda da belirtildiği gibi T ve E karakterleri ikili ve üçlü dejenere indirgenemez gösterimleri belirtir.

II.KISIM:Bu kısımda simetri işlemleri ve indirgenemez gösterimlerin karakterleri yer almaktadır. Her sütun bir sınıf olarak kabul edilir. Simetri işleminin önündeki rakam; sınıfın katsayısıdır. Sınıfların katsayılarının toplamına nokta grubunun derecesi denir ve bu işlemlerimizde h ile gösterilmiştir.

Çizelge 1.4 Simetri elemanları, işlemleri ve simgeleri

Eleman	Simge	İşlem
Dönme Eksenini	C_n	Simetri eksenini çevresinde $360^\circ/n$ lik açığıya karşılık gelir.
Simetri Merkezi	\bar{I}	Simetri merkezinden geçen doğru üzerinde ve merkezden aynı uzaklıktaki noktaların izdüşümüdür.
Simetri Düzlemi	σ	Molekülü biri diğerinin ayna görüntüsü olan iki parçaya böler.
a)Dikey Düzlem	σ_v	Ana simetri eksenini içeren ve bağlardan geçen düzlemdir.
b)Yatay Düzlem	σ_h	Ana simetri eksenine dik düzlemdir.
c)Diagonal Düzlem	σ_d	Ana simetri eksenine dik iki C_2 ekseninin açığı ortayından geçen düzlemdir.
Dönme-Yansıma	S_n	C_n dönüşünden sonra bu eksene dik düzlemden yansıtır.
Özdeşlik Elemanı	E	İlk konuma getirme veya herhangi bir eksen çevresinde C_1 işlemini uygulamadır.

III.KISIM:Molekülün öteleme ve dönme hareketleri yer almaktadır. x,y ve z öteleme hareketlerini, R_x , R_y ve R_z ise dönme hareketlerini temsil etmektedir. Ayrıca bu kısma; infrared aktiflik bölgesi denir. Çünkü bu kısım infrared spektroskopisinde yoğunlukla kullanılır. Bir titreşimsel geçişin IR spektrumunda gözlemlenebilmesi için titreşim sırasında molekülün dipol momentinde net bir değişim olmalıdır. Bu koşul simetriye göre,

$$e \int \Psi^0 r \Psi^j d\tau = e \left[\int \Psi^0 x \Psi^j d\tau + \int \Psi^0 y \Psi^j d\tau + \int \Psi^0 z \Psi^j d\tau \right] \quad (1.9)$$

Çizelge 1.5 C_{2v} simetri nokta grubunun karakter tablosu

C_{2v}	E	$C_{2(z)}$	$\delta_{v(xz)}$	$\delta_{v(yz)}$		
A_1	+1	+1	+1	+1	z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha$
A_2	+1	+1	-1	-1	R_z	α_{yz}
B_1	+1	-1	+1	-1	x, R_y	α_x
B_2	+1	-1	-1	+1	y, R_x	α_{yz}
I			II		III	IV

integrali ile verilir. Bu integral soğurma bandının şiddetini verir. Burada ψ^0 ve ψ^j molekülün temel ve uyarılmış durumlarının titreşim dalga fonksiyonlarıdır. Yukarıdaki integralin sağ tarafının sıfırdan farklı olması durumunda bir titreşimsel geçiş IR spektrumunda gözlenir. İntegralin sağ tarafının sıfırdan farklı olması için ise uyarılmış dalga fonksiyonu ψ^j 'nin x,y,z koordinatlarından en az biriyle aynı simetri türünde olması gerekir. Bu durumda bir simetri türünün IR aktif olup olmadığı karakter tablosundan bulunabilir. Bir simetri türünün karşısında x,y,z simgelerinden birinin bulunması o simetri türünün IR aktif olduğunu gösterir.

IV.KISIM: Bu bölgeye Raman aktiflik bölgesi denir. Çünkü bu bölge Raman spektroskopisinde kullanılır. Bu kısımda yer alan α karakterleri polarizabilite tensörünün bileşenleridir. Raman spektroskopisi molekülün polarlığının değişmesi üzerine kurulmuştur. Bir titreşimin Raman aktif olabilmesi için simetri türünün polarizabilite bileşenlerinden en az biriyle aynı simetri türünde olması gerekir. Bu kısımdaki $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz}, \alpha_{xx}-\alpha_{yy}, \alpha_{xx}+\alpha_{yy}$ terimleri polarizabilite tensörünün bileşenlerini temsil etmektedir. Eğer molekülün tespit edilen simetri türlerinin önünde karakter tablosunda bu bileşenlerden biri varsa, o simetri türü Raman aktiftir.

1.5.3.Karbonil Gerilme Bantlarının Simetri Türlerinin Belirlenmesi

Bir molekülün 3 tür hareketi olduğunu biliyoruz. Bunlar; molekülün bir bütün olarak bir noktada diğer bir noktaya yapmış olduğu öteleme hareketleri, molekülün x,y,z eksenleri etrafında yapmış olduğu dönme hareketleri olan dönme hareketleri ve moleküldeki atomların bağ uzunluğunu ve bağ açılarını değiştirecek şekilde yapmış olduğu titreşim hareketleridir [49].

Bir molekülün x,y,z ekseni boyunca 3 tane öteleme hareketi vardır. Ayrıca lineer olmayan moleküller için 3, lineer moleküller için ise 2 dönme hareketi vardır. Bunları N atomlu bir molekülün serbestliği olan $3N$ 'den çıkarırsak lineer bir molekül için $3N-5$ tane, lineer olmayan bir molekül için ise $3N-6$ tane titreşim hareketi vardır.

Titreşim hareketleri kendi içinde

a-Bağ Gerilme Titreşimi

b-Açı Bükülme Titreşimi

olmak üzere ikiye ayrılır.

Bir molekülde bağ ekseni boyunca atomların yaptığı titreşim hareketlerine bağ gerilme titreşimi denir ve N atomlu bir molekülde N-1 tane bağ gerilme titreşimi vardır. Bağ gerilme titreşimleri de kendi içinde

a-Simetrik Bağ Gerilme Titreşimleri

b-Asimetrik Bağ Gerilme Titreşimleri

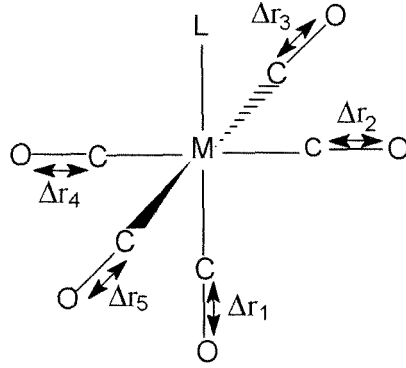
olmak üzere ikiye ayrılır.

Çoğu zaman bir molekülde belirli bir bağ gerilme titreşimi yada açı bükülme titreşimi ile ilgilenilir. Nitekim bu çalışmada karbonillerin bağ gerilme titreşimlerinden yararlanarak incelemeler yapılmıştır. Sözü edilen bu titreşimlerin enerjileri elektromagnetik spektrumun IR bölgesine tekabül eder.

Bağ gerilme titreşimlerinin simetri türlerini bulmada aşağıdaki basamak izlenir:

1-İlgilenilen bağın gerilmesi bir vektörel nicelik ile karakterize edilir.

2-Molekülün simetri işlemleri internal koordinatlar haline getirilen bu vektörlere uygulanarak indirgenebilir gösterimler elde edilir.



Şekil 1.6 $M(CO)_5L$ yapısındaki bir molekülde C-O gerilme titreşimlerini simgeleyen yönsel nicelikler (iç koordinatlar)

3- İndirgenebilir gösterimlerin içindeki indirgenemez gösterimlerin sayısı ve türü bulunur. Bu indirgenemez gösterimler ilgili titreşimlerin sayısını ve türünü verir.

İndirgenebilir gösterimlerin elde edilmesinde aşağıdaki yol izlenir.

Molekül içindeki karbonillerin gerilme titreşimlerinin yönsel niceliklerle karakterize edilebileceği ve bu vektörlere simetri işlemlerinin uygulanacağı belirtilmişti. Uygulanan simetri işlemlerinin dönüşüm matrisleri hazırlanır ve böylelikle indirgenebilir gösterimler elde edilebilir. Fakat dönüşüm matrislerinin kullanılmasının zaman ve emek açısından pek pratik olmadığı açıktır. Bu yüzden indirgenebilir gösterimlerin elde edilmesinde şu pratik yöntem kullanılabilir: Kendini tekrarlayan yönsel nicelik +1 ile, tam tersi duruma geçen yönsel nicelik -1 ile birbirinin yerine geçen yönsel nicelikler 0 ile karakterize edilir. Fakat birbirlerinin lineer kombinasyonu cinsinden ifade edilebilen konumlara geçen yönsel nicelikler için dönüşüm matrisinin esas köşegeni üzerinde yer alan elemanlar kullanılmalıdır.

Bir indirgenebilir gösterim içindeki indirgenemez gösterimlerin sayısı ve türünü bulmak için aşağıdaki formül kullanılır.

$$n(\lambda) = \frac{1}{h} \sum_{so} g_{(so)} \cdot \chi_{IR}^{so} \cdot \chi_R^{so} \quad (1.8)$$

$n(\lambda)$: λ simetri türündeki indirgenemez gösterimlerin sayısı

h : nokta grubunun derecesi

$g_{(so)}$: (so) simetri işleminin ait olduğu sınıfın katsayısı

$\chi_{IR}^{(so)}$: (so) simetri işleminin indirgenemez gösterimindeki karakteri

$\chi_R^{(so)}$: (so) simetri işleminin indirgenebilir gösterimdeki karakteri

E işlemine göre karakteri (+1) olan indirgenemez gösterimlere; dejenere olmayan indirgenemez gösterim, (+2) ve (+3) olanlara, ikili ve üçlü dejenere indirgenemez gösterim denir. Dejenere olmayan indirgenemez gösterimler A ve B, ikili dejenere olan E, üçlü dejenere olan için T simgesi kullanılır.

Çizelge 1.6 Oktahedral metal karboniller ve türevlerinin karbonil gerilme bandlarının ve IR aktif olanlarının sayısı

Molekül	Simetri nokta grubu	Simetri türü	n_{IR}
$M(CO)_6$	O_h	$A_{1g} + E_g + T_{1u}$	1
$M(CO)_5L$	C_{4v}	$2A_1 + B_1 + E$	3
$M(CO)_4L_2$	C_{2v}	$2A_1 + B_1 + B_2$	4
$M(CO)_4L_2$	D_{4h}	$A_{1g} + B_{1g} + E_u$	1
$M(CO)_3L_3$	C_{3v}	$A_1 + E$	2
$M(CO)_3L_3$	C_{2v}	$2A_1 + B_1$	3
$M(CO)_2L_4$	C_{2v}	$A_1 + B_1$	2
$M(CO)_2L_4$	D_{4h}	$A_{1g} + A_{2u}$	1
$M(CO)L_5$	C_{4v}	A_1	1

1.5.4.CO-Ayrımlı Kuvvet Alanları Yöntemi ve Seküler Denklemlerin Türetilmesi

Üzerinde çalışılan bir molekülün IR spektrumunda gözlenmesi eklenen bandların spektrumdaki konumlarının belirlenebilmesi için molekülün seküler

denkleminin türetilmesi ve bu seküler denklemin çözülmesi gerekir. Bir molekül için seküler denklemler titreşimin kinetik ve potansiyel enerjisine bağlı olarak

$$\begin{vmatrix} H_{11}-\lambda & H_{12} & H_{13} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22}-\lambda & H_{23} & \dots & H_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} & H_{n2} & H_{n3} & \dots & H_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

şeklinde verilir. Burada λ değeri frekansa bağlı olarak $\lambda=4\pi^2c^2v^2$ şeklinde tanımlanmaktadır. n ise iç koordinatların sayısını göstermektedir. Türetilen seküler denklemdeki H ifadeleri

$$H = G.F = T + V \quad (1.10)$$

şeklinde tanımlanır ve formülden de anlaşılacağı üzere hem kinetik hem de potansiyel enerjiyi içermektedir. Buradaki G ve F terimleri matrisleri ifade etmektedir. F kuvvet sabitleri matrisini, G ise atomların kütleleri ve uzaydaki konumları ile ilgili matrisi temsil etmektedir. Bu durumda yukarıdaki seküler denklem, E birim matrisi temsil etmek üzere,

$$|FG - E\lambda| = 0 \quad (1.11)$$

şeklinde gösterilebilir. Bu metoda FG matris metodu denir [8]. Fakat çoğu moleküller için FG matris metoduyla kurulan seküler denklemlerdeki bilinmeyen sayısı (bu denklemlerde kuvvet ve etkileşim sabitleri bilinmeyi oluştururlar) gözlemlenen frekans sayısından daha fazladır. Dolayısıyla bu denklemleri çözmek için çeşitli yaklaşımların yapılması gerekir. Bunlardan en önemlisi ve en sık kullanılan; bir molekülde enerjileri birbirinden çok farklı titreşimlerin birbirleriyle etkileşmelerinin ihmal edilebileceği ve her biri için ayrı seküler denklemlerin kurulabileceği varsayımına dayanan enerji ayrımlı kuvvet alanları yöntemidir. Bu yöntemin metal karbonillerde uygulanmasına ise CO-ayrımlı kuvvet alanları yöntemi denir.

Metal karbonillerdeki C-O gerilme frekansları moleküldeki diğer bağların (M-L, M-C gibi) gerilme frekansından oldukça farklı olması enerji ayrımlı kuvvet alanları yönteminin kullanılmasını mümkün hale getirir. Metal karbonil komplekslerindeki karbonil gerilme frekansları 2150-1800 cm^{-1} aralığında gözlenirken, diğer bağların gerilme frekansları 600-700 cm^{-1} bölgesinde gözlenir. Karbonil ayrımlı kuvvet alanları yönteminin ilk uygulaması Cotton ve Kraihanzel tarafından yapılmış ve oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir. Metal karboniller ve türevleri için CO-ayrımlı kuvvet alanları yönteminin uygulanarak seküler denklemlerin kurulmasında aşağıdaki basamaklar izlenir.

1-CO bağ gerilme titreşimleri birer iç koordinatla gösterilir.

2-Molekülün simetri nokta grubu bulunur.

3-Simetri nokta grubuna uygun simetri işlemleri uygulanarak iç koordinatları temel alan indirgenebilir gösterimler ve bu indirgenebilir gösterimlerin içindeki indirgenemez gösterimlerin sayısı ve türü bulunur.

4-İç koordinatlara simetri işlemleri uygulanarak değişim tablosu hazırlanır.

5-Değişim tablosu yardımıyla belirli bir simetri türü için iç koordinatların lineer kombinasyonu elde edilir ve bu kombinasyonlar normalize edilir. Normalize edilmiş bu kombinasyonlara simetri koordinatları denir.

6- İç koordinatları simetri koordinatlarına dönüştüren matris bulunur ve bu matris U dönüşüm matrisidir. İç koordinatlar için indislenen kuvvet sabitlerinin değişim tablosundan f matrisi bulunur.

7- $\mathbf{F}=\mathbf{U} \mathbf{f} \mathbf{U}^{-1}$ eşitliği yardımıyla F matrisi elde edilir..

8-Atomların konumlarını ve kütlelerini içeren g matrisi oluşturulur. Metal karboniller için bu bir köşegen matristir ve buradaki g_{ij} değerleri indirgenmiş kütlelerin tersini ifade etmektedir.

9- $\mathbf{G}=\mathbf{U} \mathbf{g} \mathbf{U}^{-1}$ eşitliği yardımıyla G matrisi bulunur.

10-İşlemin son basamağında $|\mathbf{FG}-E\lambda|=0$ denkleminde göre işlem yapılır ve karbonil ayrımlı seküler denklemler bulunur.

İkili ve üçlü dejenere indirgenemez gösterimlerin olması durumunda, iç koordinatların iki ve üç lineer kombinasyonu elde edilir. Bu koordinasyonlar ortogonal olmadığından yeni bir kombinasyon tanımlanır. Örneğin ikili dejenere

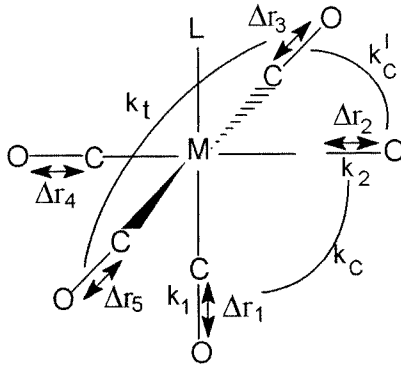
durumda elde edilen iç koordinatların lineer kombinasyonları χ_1 ve χ_2 olsun. χ_1 ve χ_2 ile ortogonal olan χ_2^1 ,

$$\chi_2^1 = a\chi_1 + b\chi_2 \quad (1.12)$$

şeklinde yazılır. Bu yönteme Gram-Schmidt Yöntemi denir. χ_2^1 için normalizasyon ve ortogonalite koşulu uygulanarak a ve b sabitleri bulunur. Bu sabitler ikili dejenerasyon için $1/\sqrt{2}$ ve $2/\sqrt{3}$ dir

Yukarıdaki verilen yöntem kullanılarak C_{4v} nokta grubundaki $M(CO)_5L$ tipi molekülün seküler denklemlerinin türetilmesi için yapılacak işlemler aşağıda verilmiştir.

1-Molekülün C-O bağ gerilme titreşimlerini temsil eden iç koordinatlar ve kuvvet sabitleri Şekil 1.7'deki gibi etiketlenir. k_1 ve k_2 karbonillerin bağ kuvvet sabitleri, k_t , k_c ve k_c^1 ise etkileşim sabitleridir.



Şekil 1.7 $M(CO)_5L$ tipi moleküllerin kuvvet sabitleri ve iç koordinatları

2-İç koordinatlar için indirgenebilir gösterim Çizelge 1.7'de verilmiştir. Çizelgenin hazırlanmasında, kendini tekrarlayan iç koordinat (+1) ile, tam tersi duruma geçen (1) ile ve yerdeğiştiren (0) ile karakterize edilir. Herbir simetri işlemi için bu karakterlerin toplamından elde edilen gösterim, indirgenebilir gösterimdir.

Çizelge 1.7 $M(\text{CO})_5L$ tipi moleküllerde C-O gerilme titreşimlerinin indirgenebilir gösterimi

C_{4v}	E	C_4	C_2	σ_v	σ_d
Δr_1	+1	+1	+1	+1	+1
Δr_2	+1	0	0	+1	0
Δr_3	+1	0	0	0	0
Δr_4	+1	0	0	+1	0
Δr_5	+1	0	0	0	0
χ_R	+5	+1	+1	+3	+1

3- İç koordinatların herbir simetri işlemi için değişimi Çizelge 1.8' de verilmiştir.

Çizelge 1.8 $M(\text{CO})_5L$ tipi moleküllerin iç koordinatlarının simetri işlemleriyle değişimi

C_{4v}	E	C_4	C_4^{-1}	C_2	$\sigma_v(xy)$	$\sigma_v(yz)$	$\sigma_d(xy)$	$\sigma_d(yz)$
Δr_1	Δr_1	Δr_1	Δr_1	Δr_1	Δr_1	Δr_1	Δr_1	Δr_1
Δr_2	Δr_2	Δr_3	Δr_5	Δr_4	Δr_2	Δr_4	Δr_5	Δr_3
Δr_3	Δr_3	Δr_4	Δr_2	Δr_5	Δr_5	Δr_3	Δr_4	Δr_2
Δr_4	Δr_4	Δr_5	Δr_3	Δr_2	Δr_4	Δr_2	Δr_3	Δr_5
Δr_5	Δr_5	Δr_2	Δr_4	Δr_3	Δr_3	Δr_5	Δr_2	Δr_4
$A_1 \rightarrow$	+1	+1		+1	+1		+1	
$B_1 \rightarrow$	+1	-1		+1	+1		-1	
$E \rightarrow$	+2	0		-2	0		0	

4- Eşitlik (1.8) kullanılarak, yukarıdaki indirgenebilir gösterimlerin içindeki indirgenemez gösterimleri $2A_1+B_1+E$ bulunur.

5- Bulunan indirgenemez gösterimlerin Çizelge (1.8) deki adımla çarpılmasıyla elde edilen iç koordinatların lineer kombinasyonları aşağıdaki gibidir.

$$A_1 \text{ için } 8\Delta r_1 \text{ ve } 2(\Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4 + \Delta r_5)$$

$$B_1 \text{ için } 2(\Delta r_2 - \Delta r_3 + \Delta r_4 - \Delta r_5)$$

$$E \text{ için } 2(\Delta r_2 - \Delta r_4) \text{ ve } 2(\Delta r_3 - \Delta r_5)$$

Bunların normalize edilmesi ile simetri koordinatları ile iç koordinatlar arasındaki bağıntılar aşağıdaki gibi elde edilir.

$$S_1 = \Delta r_1$$

$$S_2 = (1/2)(\Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4 + \Delta r_5)$$

$$S_3 = (1/2)(\Delta r_2 - \Delta r_3 + \Delta r_4 - \Delta r_5)$$

$$S_4 = (1/\sqrt{2})(\Delta r_2 - \Delta r_4)$$

$$S_5 = (1/\sqrt{2})(\Delta r_3 - \Delta r_5)$$

Yukarıdaki bağıntıların matris gösterimi aşağıdaki gibidir.

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & -1/2 & 1/2 & -1/2 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta r_3 \\ \Delta r_4 \\ \Delta r_5 \end{pmatrix}$$

Bu bağıntıdan U ve U^{-1} matrisleri

$$U = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & -1/2 & 1/2 & -1/2 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad U^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 1/2 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 1/2 & -1/2 & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/2 & 1/2 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 1/2 & -1/2 & 0 & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

şeklinde elde edilir.

Çizelge 1.9 $M(\text{CO})_5\text{L}$ tipi moleküllerin kuvvet sabiti matrisi

	Δr_1	Δr_2	Δr_3	Δr_4	Δr_5
Δr_1	k_1	k_C	k_C	k_C	k_C
Δr_2	k_C	k_2	k_C^1	k_t	k_C^1
Δr_3	k_C	k_C^1	k_2	k_C^1	k_t
Δr_4	k_C	k_t	k_C^1	k_2	k_C^1
Δr_5	k_C	k_C^1	k_t	k_C^1	k_2

6- Ele alınan molekül için kuvvet sabiti matrisi (f) çizelge 1.9'de verilmiştir. Buradan matrisi

$$f = \begin{vmatrix} k_1 & k_c & k_c & k_c & k_c \\ k_c & k_2 & k_c' & k_t & k_c' \\ k_c & k_c' & k_2 & k_c' & k_t \\ k_c & k_t & k_c' & k_2 & k_c' \\ k_c & k_c' & k_t & k_c' & k_2 \end{vmatrix}$$

şeklinde bulunur.

7- $F = Ux_f x U^{-1}$ bağıntısından

$$F = \begin{vmatrix} k_1 & 2k_c & 0 & 0 & 0 \\ 2k_c & (2k_c' + k_2 + k_t) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (k_2 + k_t - 2k_c') & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (k_2 - k_t) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & (k_2 - k_t) \end{vmatrix}$$

8- $M(CO)_5L$ için g matrisi

$$g = \begin{vmatrix} \mu & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{vmatrix}$$

şeklinde dir. $G = Ux_g x U^{-1}$ dan

$$G = \begin{vmatrix} \mu & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{vmatrix}$$

bulunur.

9- $|FG-E\lambda|=0$ bağıntısından $M(\text{CO})_5\text{L}$ için seküler denklemler

$$\begin{vmatrix} \mu k_1 - \lambda & 2\mu k_c & 0 & 0 & 0 \\ 2\mu k_c & \mu(2k_c' + k_2 + k_t) - \lambda & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu(k_2 + k_t - 2k_c') - \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu(k_2 - k_t) - \lambda & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu(k_2 - k_t) - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

şeklinde elde edilir.

Bu denklemler düzenlenirse;

$$\begin{vmatrix} \mu k_1 - \lambda & 2\mu k_c \\ 2\mu k_c & \mu(2k_c' + k_2 + k_t) - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\mu(k_2 + k_t - 2k_c') - \lambda = 0$$

$$\mu(k_2 - k_t) - \lambda = 0$$

elde edilir. Bu eşitlikler $2A_1$, B_1 ve E simetri türlerine karşılık gelmektedir. Denklemlerdeki k_1 ve k_2 C-O gerilme kuvvet sabitini, k_c , k_c' ve k_t ise CO-CO etkileşim sabitini temsil etmektedir. Burada λ ifadesinin frekansa $\lambda = 4\pi^2 c^2 \nu^2$ eşitliği ile bağlı olduğunu daha önce belirtmiştik. Buradaki sabit değerleri yerine yazarsak cm^{-1} cinsinden $\lambda = (5,891833 \times 10^{-2}) \nu^2$ şeklinde bulunur [8].

Yukarıdaki seküler denklemde görülen μ ifadesi ^{12}CO grubu için indirgenmiş kütlelerin tersini ifade etmektedir. Bu ^{12}CO grubu için 0,1458532 g'dır. ^{13}CO grubu için indirgenmiş kütlelerin tersi, μ^* , 0,139423 g'dır.

Eğer üzerinde çalışılan molekülde ^{13}C izotopu içeren karbonil grubu var ise, molekülün simetri nokta grubu tespit edilirken ^{13}C içeren karbonil grubu, ^{12}C içeren karbonil grubundan farklı bir ligand olarak düşünülür. Fakat molekülün kuvvet sabitleri etiketlenirken ^{13}C içeren ligand ile ^{12}C içeren ligand aynı kuvvet sabitleri ile işaretlenir. Bu şekilde simetri nokta grubunun bulunması sonrasında gerekli diğer işlemler izotop ayrımı yapılmadan yürütülür.

1.5.5 C-O Gerilme Bandlarının Simetrik Etiketlenmesi

Bölüm 1.5.4 'de görüldüğü üzere C_{4v} simetrisindeki $M(\text{CO})_5L$ tipi molekülün seküler denklemleri bir (2×2) 'lik determinanttan ve iki eşitlikten oluşmaktadır. Söz konusu bileşiğin C-O gerilme bandı simetri türleri $2A_1 + B_1 + E$ 'dir. Seküler denklemlerin çözümü için gözlenen her bir bandın hangi simetri türünde olduğunun bilinmesi gerekir. Bu işlem simetrik etiketleme olarak adlandırılır. Simetrik etiketleme için literatürde çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bunlara örnek olarak lokal titreşir dipoller [17], Cotton-kraihanzel [9], valans kuvvet alanları şiddeti [40], Timney [45,46] ve ^{13}C -süstitüsyon [21,30] yöntemleri gösterilebilir. Bu yöntemlerden lokal titreşir dipoller ve valans kuvvet alanları şiddeti dışındakiler seküler denklemlerin çözümü için de çeşitli yaklaşımlar getirdiklerinden daha sonra inceleneceklerdir. Burada lokal titreşir dipoller ve valans kuvvet alanları şiddeti yöntemlerinden kısaca bahsetmekte yarar vardır.

Lokal titreşir dipoller yöntemine göre karbon ve oksijen atomlarının hareketlerinin titreşen bir dipol oluşturduğu kabul edilir. Bu titreşen dipol hem çizimde hem de bağıl enerji ve şiddetin gösteriminde kolaylık sağladığı düşüncesiyle oklarla gösterilir. İlgilenilen simetri türünü göstermek için ilk ok keyfi olarak seçildikten sonra diğeri simetri türünü karşılayacak şekilde seçilir. Bu okların yönelmesine göre ise C-O gerilme bandlarının enerjileri ve şiddetleri önerilir. Lokal titreşir dipollerin yönelmeleri ($\rightarrow \leftarrow$) yada ($\leftarrow \rightarrow$) şeklimde ise bu

titreşime karşılık gelen band yüksek frekansta, ($\rightarrow \rightarrow$) şeklinde ise düşük frekansta gözleneceği kabul edilir. Bu yöntemle göre, bir titreşim modunun şiddeti lokal dipollerin vektörel toplamının karesi ile orantılıdır.

Valans kuvvet alanları şiddeti yöntemine göre C-O gruplarının gerilmesi (\leftrightarrow) şeklinde gösterilirken, sıkışması ise ($\rightarrow\leftarrow$) şeklinde gösterilir. Bu yöntemle göre gerilen bir karbonil grubu aynı metal atomuna bağlı diğer karbonil grubunun gerilmesini zorlaştırırken, sıkışmasını kolaylaştırır. Ayrıca yöntemde, bu etkinin, ligandlar trans konumunda iken cis konumuna göre daha etkili olduğu belirtilmiştir.

1.5.6 Seküler Denklemlerin Çözümü

Bir önceki bölümde seküler denklemlerin türetilmesi üzerinde durulmuştu. Türetilen bu denklemler de bulunan k_1 , k_2 , k_c , k_c^1 ve k_t kuvvet sabitleri seküler denklemlerin bilinmeyenleridir. Kuvvet sabitleri iki atom arasındaki bağlanmanın nicel bir ölçüsüdür ve kuvvet sabitleri bağlanan atomların cinsine ve bağın derecesine göre değişmektedir. Eğer molekül iki atomdan oluşuyorsa kuvvet sabiti sadece bir tanedir ve

$$k=4\pi^2c^2\nu\mu \quad (1.13)$$

eşitliği kullanılarak kolaylıkla hesaplanabilmektedir. Fakat çok atomlu moleküller söz konusu olduğunda hesaplamalar daha karmaşık hale gelmektedir. Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitlerini hesaplamak için seküler denklemlerin türetilmesi, ve ilgili frekansların simetri türlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Fakat burada başka bir problemle karşılaşmaktadır. Matematiksel denklem sisteminin çözülebilmesi için sistemin içindeki bilinmeyen sayısı, kadar eşitliğin denklem sisteminin içinde bulunması gerekir. Oysa üzerinde çalışılan $M(CO)_5$ ve $M(CO)_5L$ tipi moleküllerde bilinmeyen sayısı (gerilme ve etkileşim kuvvet sabitleri) denklem sayısından fazladır. Bu durumda seküler denklemlerin kesin çözümleri mümkün değildir. Bu seküler denklemleri çözmek için çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Aşağıda daha önce kullanılan yaklaşımlara kısaca değinilmiştir.

a) Cotton-Kraihanzel Yaklaşımı

Cotton ve Kraihanzel [9], CO-ayrılmış kuvvet alanları yöntemini oktahedral metal karbonil kompleksleri için uygulamışlar ve $M(\text{CO})_{6-n}L_n$ serisi oktahedral moleküllerin bağ yapıları üzerinde bazı öngörülerde bulunmuşlardır. Kuvvet sabitlerinin atomların cinsine ve bağ derecesine bağlı olduğu temelinden yola çıkarak kuvvet sabitleri arasında bazı ilişkilerin olması gerektiğini ortaya atmışlardır. Cotton ve Kraihanzel'in bağlanma ve kuvvet sabitleri üzerine yaklaşımları şöyle özetlenebilir:

1) Bütün (CO gerilme)-(CO gerilme) etkileşimleri potansiyel enerji ifadesindeki etkileşim kuvvet sabitlerinin pozitif olmasına neden olur.

2) k_c ve k_t sırasıyla cis ve trans karbonil grupları arasındaki etkileşim sabitleri olarak tanımlanırsa, $k_t \approx 2k_c$ olması beklenmelidir.

3) Komplekste bulunan karbonil gruplarının metalin $d\pi$ elektronlarını daha az üzerinde bulduran diğer ligandların yerini art arda aldıkça karbonil gerilme kuvvet sabitlerinde azalma gözlenir.

4) İncelenen yer değiştiren gruba (süstitüente) cis konumdaki CO grubunun gerilme kuvvet sabiti trans konumda olandan daha büyüktür.

5) Kompleksteki karbonil gruplarının yerini daha düşük π bağlanma yeteneğine sahip ligandlar alırsa gerilme-gerilme kuvvet sabitleri artar. Bu yorum 1 ve 3 kurallarının direkt sonucudur.

Bu beş madde $k > 0$, $k_2 > k_1$, $k_i = k_c = k_c' = k_t/2$ şeklinde basit üç ifadeyle özetlenebilir.

Cotton ve Kraihanzel ilk önce cis- $M(\text{CO})_4L_2$ molekülünün üzerinde çalışmışlardır. Bu moleküllerin C-O gerilme bandlarının simetri türleri $2A_1$, B_1 ve B_2' 'dir. Seküler denklemleri 5 bilinmeyenli dört eşitlik içermektedir. $k_i = k_c = k_c' = k_t/2 = k_i$ yaklaşımı ile yaklaşık seküler denklemler elde etmişlerdir. Yaklaşık seküler denklemler üç bilinmeyen içermektedir. Bunlar k_1 , k_2 , k_i 'dir. En yüksek değere sahip frekansın $A_1^{(1)}$ frekansı olması koşuluyla hazırlanan altı farklı etiketleme için kuvvet sabitlerini hesaplamışlardır. Bu hesaplamalarda üç frekans kullanılmıştır. Daha sonra herbir etiketleme için dördüncü frekans hesaplanmıştır. Gözlenen değer ile en uyumlu sonucu veren ve $k_2 > k_1$ koşulunu sağlayan

etiketleme doğru etiketleme olarak kabul edilmiştir. $\text{cis-W}[\text{C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2](\text{CO})_4$ için sonuçlar çizelge 1.10'da verilmiştir. Sözü edilen bileşik için en uygun etiketleme 6 no'lu etiketleme olmuştur. Bu ise sözü edilen bileşik için simetrik etiketlemenin $\lambda_1 A_1^{(1)} > \lambda_2 A_1^{(2)} > \lambda_3 B_1 > \lambda_4 B_2$ olduğunu gösterir.

Çizelge 1.10 $\text{cis-W}[\text{C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2](\text{CO})_4$ ün bandlarının simetrik etiketlenmesi

No	Gözlenen frekanslar				Hesaplanan kuvvet sabitleri			1912 bandı
	A ₁	A ₁	B ₁	B ₂	k ₁	k ₂	k _i	
1. etiket	2016	1876	1901	1912	14.85	14.59	0.38	1898
2. etiket	2016	1876	1912	1901	15.14	15.16	0.32	1866
3. etiket	2016	1901	1876	1912	14.72	15.01	0.41	1882
4. etiket	2016	1901	1912	1876	İmajiner kök elde edildi			
5. etiket	2016	1912	1876	1901	15.01	15.01	0.40	1913
6. etiket	2016	1912	1901	1876	14.58	15.32	0.36	1900

Cotton-Kraihanzel yaklaşımı bantların simetrik etiketlemesinin bulunmasında oldukça başarılı olmuştur. Ancak $k_i=2k_c$ kabulü ile hesaplanan kuvvet sabitleri kullanılarak yapılan izotopomer frekans hesaplamalarının denel sonuçlarla iyi bir uyum içinde olmadığı, deneysel sonuçlara göre standart sapmaların oldukça yüksek olduğu görülmüştür. $\text{cis-Fe}(\text{CO})_{4-n}({}^{13}\text{CO})_n$ izotopomerlerinin bu yaklaşımla hesaplanan C-O gerilme frekansları çizelge (1.10) da verilmiştir.

b) Haas-Sheline Yöntemi:

Haas ve Sheline [22], metal karboniller ve türevlerinin CO-ayrılmış kuvvet alanları yöntemine göre türetilen seküler denklemlerini çözmede bir yöntem önermiştir. Bu yöntemle göre, $\text{M}(\text{CO})_n$ tipi moleküllerin kuvvet ve etkileşim sabitleri k° , k_c° , k_t° olarak alınır. Örneğin tetrahedral $\text{M}(\text{CO})_4$ molekülünün kuvvet ve etkileşim sabitleri aşağıda gösterilmiştir.

$M(CO)_4$ molekülünde karbonil ligandlarından biri başka bir ligandla yer değiştirirse oluşan $M(CO)_3L$ molekülünün kuvvet ve etkileşim sabitleri k_1 ve k_c olarak alınır. Bu durumda, $M(CO)_3L$ molekülünün kuvvet ve etkileşim sabitleri,

$$k_1 = k^0 + k_1^L$$

$$k_c = k_c^0 + k_c^L$$

şeklinde yazılır. k_1^L ve k_c^L ligand etki sabitleri olarak tanımlanır. Eşitliklerdeki k^0 ve k_c^0 değerleri $M(CO)_4$ 'ün, k_1 , k_c ise $M(CO)_3L$ molekülünün seküler denkleminde hesaplanır. Bu durumda k_1^L ve k_c^L yukarıdaki eşitliklerden bulunarak $M(CO)_{4-n}L_n$ ($n=0,1,2,3$) türevlerinin kuvvet ve etkileşim sabitleri hesaplanır. Benzer şekilde $M(CO)_{6-n}L_n$ ($n=0,1,2,3,4,5$) moleküllerinin kuvvet ve etkileşim sabitleri hesaplanabilmektedir.

Örneğin *cis*- $M(CO)_4L_2$ tipi moleküllerin kuvvet ve etkileşim sabitleri, Haas-Sheline ligand etki sabitlerine bağlı olarak

$$k_1 = k^0 + k^{trans} + k^{cis}$$

$$k_2 = k^0 + 2k^{cis}$$

$$k_i = k_i^0 + 2k_i^N$$

$$k_c = k_c^0 + k_c^N + k_c^P$$

$$k_c^i = k_c^0 + 2k_c^P$$

eşitlikleriyle verilir. Haas-Sheline yöntemi ile bir bileşiğin kuvvet ve etkileşim sabitlerinin hesaplanması için yalnız ilgilenilen bileşiğin değil, bu bileşiğin ana molekülünün birçok türevinin CO gerilme frekansının kullanılması gerekir. Bu nedenle yöntemin uygulama alanı sınırlıdır. Ayrıca yöntemde sübtütüsyonla bağ açılarının değişiminin ihmali ve molekülün gözlenen frekanslarının yanında ligand etki sabitleri gibi ek parametrelerin kullanılması yöntemin olumsuz noktalarıdır.

c) ^{13}C -İzotopomer Yöntemi:

Bu yöntem, en güvenilir yöntem olarak kabul edilir. Yöntemde, bir metal karbonil bileşiğinin C- O gerilme ve CO-CO etkileşim kuvvet sabitlerinin, karbonil grubu ve/veya gruplarının ^{13}CO sübtütüsyonu ile elde edilen ^{13}CO izotopomerlerinin gerilme ve etkileşim kuvvet sabitlerine eşit olduğu varsayılır.

Yöntemin uygulanabilmesi için, önce ilgili ana bileşiğin ^{13}CO izotopomerleri sentezlenerek CO gerilme bölgesindeki infrared spektrumu alınır. Bu spektrumlarda gözlemlenen C-O titreşim frekansları kullanılarak, daha önceden türetilen izotopomerlerin seküler denklemlerinden iterasyon yöntemiyle bileşiğin gerilme ve etkileşim kuvvet sabitleri hesaplanır. Bu hesaplamalar sonucu, ana molekülün gözlenen ve hesaplanan frekansları arasındaki farkı en küçük yapan kuvvet sabitleri setinin doğru set olduğu kabul edilir.

^{13}C -izotopomer yöntemi sonuçlarına en çok güvenilen yöntem olmasına rağmen uygulanması oldukça zordur. Çünkü herhangi bir molekülün kuvvet sabitlerini hesaplamak için, ilgili molekülün ^{13}CO izotopomerlerini sentezlemek ve sentezlenen moleküllerin IR spektrumlarını almak oldukça zahmetli ve uzun bir süreç olması olasıdır. Örneğin bu çalışmada üzerinde çalışılan $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ yapısındaki bir molekülün 11 tane ^{13}C izotopomeri vardır. Bu 11 farklı molekülün sentezlenmesi ve IR spektrumunun alınması ve bu moleküllerin seküler denklemleri üzerinde iterasyon işlemi yapmak çok ergonomik görünmemektedir

d) Paul ve Van Der Kellen Yöntemi:

Paul ve Van Der Kellen $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ ve $\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ tipi moleküllerin CO-ayrıklı kuvvet alanları yöntemiyle elde edilen seküler denklemlerin çözülerek kuvvet sabitlerinin bulunması konusunda Cotton-Kraihanzel yaklaşımına oldukça benzeyen bir yaklaşımda bulunmuşlardır [12,13,15]. Daha önceki yıllarda Jones ve arkadaşları [29] tarafından geliştirilen

Çizelge 1.11 cis-Fe(CO)_{4-n}(¹³CO)_n izotopomerlerinin gözlenen ve Cotton Kraihanzel yaklaşımıyla hesaplanan C-O gerilme frekansları

Bileşik Simetri Nokta Grubu	Simetri Türü	v(gözlenen) (cm ⁻¹)	v(hesaplanan)(cm ⁻¹)
M(CO) ₃ (¹³ CO) C ₃ (aks)	A ^I	2078.0	2073.4
	A ^I	-	1993.3
	A ^I	1960.7	1962.3
	A ^{II}	1974.3	1973.8
M(CO) ₃ (¹³ CO) C ₃ (ek)	A ^I	-	2084.1
	A ^I	-	1986.6
	A ^I	-	1939.4
	A ^{II}	1994.1	1993.6
M(CO) ₂ (¹³ CO) ₂ C _{2v} (aks)	A ₁	2064.0	2054.8
	A ₁	-	1979.7
	B ₁	1949.7	1949.2
	B ₂	1974.3	1973.8
M(CO) ₂ (¹³ CO) ₂ C _{2v} (ek)	A ₁	-	2080.8
	A ₁	-	1954.9
	B ₁	1994.1	1993.6
	B ₂	1930.6	1929.8
M(CO) ₂ (¹³ CO) ₂ C ₁ (aks-ek)	A	2070.0	2069.2
	A	-	1987.6
	A	-	1963.2
	A	1942.0	1938.3
M(CO)(¹³ CO) ₃ C ₃ (diaks-ek)	A ^I	2054.0	2048.1
	A ^I	1976.1	1977.8
	A ^I	-	1938.0
	A ^{II}	1949.7	1949.2
M(CO)(¹³ CO) ₃ C ₃ (diak-aks)	A ^I	2061.0	2065.1
	A ^I	1976.1	1970.2
	A ^I	1953.1	1948.9
	A ^{II}	1930.6	1929.8
M(¹³ CO) ₄ C _{2v}	A ₁	-	2040.9
	A ₁	-	1948.8
	B ₁	1949.7	1949.2
	B ₂	1930.6	1929.8
S			3.42

$$\frac{k_C^I}{k_C} = \frac{3}{2+y}$$

$$\frac{k_t}{k_C} = \frac{5+y}{2+y}$$

yaklaşımları farklı çalışma grupları tarafından incelenmiş ve yukarıdaki oran

$$\frac{k_C^I}{k_C} = \frac{6}{2.4+1.4y}$$

$$\frac{k_t}{k_C} = \frac{6.2+1.4y}{2.4+1.4y}$$

şeklinde geliştirilmiştir. Bu iki oran için belirli aralıklarda değerler alınarak seküler denklemlerde kuvvet sabiti için çözümler yapılmış ve bu çözümlerden en uygun olanı seçilmiştir.

Paul ve Van Der Kellen bu yaklaşımlarla hesaplamalar yapmış ve yapılan bu hesaplamalar sonucunda;

C_{4V} simetri nokta grubundaki $M(CO)_5L$ tipi kompleksler için etkileşim sabitleri arasında,

$$k_C + k_C^I = k_t$$

C_{2V} simetri nokta grubundaki $cis-M(CO)_4L_2$ tipi kompleksler için etkileşim sabitleri arasında,

$$k_t = 2k_C$$

ilişkisine ulaşmışlardır.

Bu yaklaşımların Cotton-Kraihanzel yaklaşımına oldukça yakın olduğu açıktır. Hesaplama yöntemi açısından bu yaklaşımda oldukça kolay görünmesine rağmen, tıpkı Cotton-Kraihanzel yöntemi gibi ^{13}C -izotopomer frekanslarını hesaplamada çok iyi sonuçlar vermemektedir.

e) Jernigan Yöntemi:

cis-M(CO)₄L₂ tipindeki moleküllerin CO-ayrılmış kuvvet alanı ile türetilen seküler denklemlerin çözümü için geliştirilmiş yöntemdir [26].

Bu yöntemde seküler denklemleri çözülebilir hale getirebilmek için

$$k_c = Xk_c^I$$

$$k_t = Yk_c^I$$

yaklaşımları yapılmıştır. Bu yaklaşım sayesinde seküler denklemlerdeki 5 olan bilinmeyen sayısı üçe indirilmiştir. Burada ayrıca x'in 0,4-1,4 arasında ve y'nin ise 0,7-3,0 arasında değerler alabileceği öngörülmektedir. Bilinmeyen bu üç sabit (k₁, k₂, k_c^I) ise aralıklarda değerler verilerek iterasyon işlemi ile hesaplanmıştır. Bu sabitlerin hesaplanmasında 3 eşitlik yeterli olacağından iterasyon ile hesaplanan kuvvet ve etkileşim sabitleri 4. eşitlikte yerine konarak çözümde kullanılmayan frekans hesaplanmaya çalışılmıştır. Böylelikle, hesaplanan A₁ değerini gözlenen A₁ değerine eşitleyen kuvvet sabiti setinin doğru olduğu kabul edilmiştir.

Bu yöntemin dezavantajı ise x=0,4-1,4 ve y=0,7-3,0 arasında sonsuz sayıda kullanılabilir değer olması dolayısıyla hesapların çok karmaşık hale gelmesidir. Dolayısıyla yöntem pratikte çok kullanışlı görülmemektedir.

f) Timney Yöntemi

Bu yöntemde, tek çekirdekli metal karbonil bileşiklerinin CO-gerilme frekanslarının tahmini için bir yol ortaya koyulmuştur [45,46]. Yöntem, karbonil ayrılmış kuvvet alanı üzerine kurulmuştur. Timney, metal karboniller ve türevlerinin CO gerilme kuvvet sabitleri için,

$$k_{CO} = k_d + \sum_{\theta} \varepsilon_L^{\theta}$$

ampirik bağıntısını önermiştir. Buradaki k_d; d elektron sayısı olmak üzere, izole bir M(CO) birimi için gerilme kuvvet sabitini, ε_L^θ ise; M(CO) birimine bir θ açısı ile eklenen bir L ligandının k_d üzerindeki etkisini belirtmek üzere ligand etki sabitini göstermektedir. Çizelge (1.12) de d elektronları sayısına bağlı olarak kd değerleri verilmektedir.

Çizelge 1.12 Bazı geçiş metalleri için k_d sabitleri

Periyod	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
1	13.73	13.87	14.44	14.98	15.54	16.10
2		13.89		15.06		16.36
3	13.53	13.81	14.45	14.98		16.13

Çizelge (1.13)'de bazı ligandlar oktahedral, tetrahedral ve trigonalbipramidal geometrilerdeki ϵ_L^θ değerleri verilmektedir.

Timney etkileşim kuvvet sabitlerinin hesaplanması için,

$$k_{12} = A - B[(k_1 + k_2) / 2]$$

ampirik bağıntısını önermiştir. Buradaki k_{12} ; 1 ve 2 karbonil grupları arasındaki etkileşim sabitini göstermektedir. Eşitlikteki A ve B ise ampirik sabitlerdir ve bu sabitler iki karbonil grubu arasındaki açılara bağlı olarak değişmektedir. Çizelge (1.13) de ise çeşitli açılar için A ve B sabitlerinin değeri verilmektedir.

Çizelge 1.13 CMC bağ açısına göre A ve B sabitleri

CMC bağ açısı	A(mdyn/A°)	B(birimsiz)
90	180	0.0929
109	203	0.0983
120	221	0.1115
180	241	0.1134

L, yüksüz bir ligand olmak üzere $M(\text{CO})_5\text{L}$ yapısındaki bir molekül için CO-CO etkileşim ve C-O gerilme kuvvet sabitleri aşağıdaki gibidir.

$$k_1 = k_6 + \epsilon_{CO}^{cis} + \epsilon_{PPH_3}^{trans}$$

$$k_2 = k_6 + 3\epsilon_{CO}^{cis} + \epsilon_{CO}^{trans} + \epsilon_{PPH_3}^{cis}$$

$$k_C^I = A_{90} - B_{90} \left(\frac{k_2 + k_1}{2} \right)$$

$$k_C = A_{90} - B_{90} \left(\frac{k_1 + k_2}{2} \right)$$

$$k_t = A_{180} - B_{180} \left(\frac{k_2 + k_2}{2} \right)$$

İlgili yayınlarda metodun CO-gerilme frekansını $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ gibi bir hata payıyla tahmin edebildiği ve istendiği takdirde Timney'in kendi çalışmasında incelemeyeği ligandlar üzerine genişletilebileceği belirtilmiştir. Oysa bu yöntemde frekansların düşük sıcaklık matrixinde alınması gerekliliğinin yanı sıra etki sabitlerinin hesaplanması zorluğu vardır.

Çizelge 1.14 Bazı ligandların etki sabitleri

Ligand	ϵ_L^{cis}	$\epsilon_L^{\text{trans}}$	ϵ_L^{td}	$\epsilon_L^{\text{ax,eq}}$	$\epsilon_L^{\text{eq,eq}}$
CO	33.5	126.1	37.3	25.5	5.4
CS	56	160	65	-	-
NO	42	232	30.0	45	22
N ₂	14.0	52.0	6	-	-
Cl	143	106	145	-	-
Br	134	101	141	-	-
I	112	104	125	-	-
H	75	129	-	70	-
CH ₃	71	92	71	-	-
PF ₃	33.2	141.6	44.9	16.0	44.6
PCl ₃	30.6	109.3	35.3	21	-
PCl ₂ Ph	14	82	13.0	-	-
PClPh ₂	-5	55	-11.0	-	-
PPh ₃	-21	29	-31.7	-52	-
PMe ₃	-27.7	29.8	-38.7	-61	-
P(OMe) ₃	-15.2	66.3	-11.2	-30	-
P(OPh) ₃	1.3	94	-0.3	-	-
PCl ₂ OEt	19.1	96.6	23	-	-
PCy ₃	-35	28	-51	-	-
PEt ₃	-32	26	-	-	-

g) Analitik Yaklaşım

Yöntem $M(\text{CO})_5\text{L}$ ve $\text{cis-}M(\text{CO})_4\text{L}_2$ genel yapısındaki oktahedral metal karbonil türevlerinin CO-ayrılmış kuvvet alanı kullanarak türetilmiş seküler denklemlerin çözülmesi için geliştirilmiştir [31,32]. Bu moleküllerin IR spektrumunda gözlemlenen C-O gerilme frekansının 4, fakat seküler denklemlerdeki kuvvet ve etkileşim sabitlerinin oluşturduğu bilinmeyen sayısının 5 olduğu bilinmektedir. Bu durumda seküler denklemlerin sonsuz sayıda çözümü vardır. Kaya, sonsuz sayıda çözümün içinden uygun çözümü bulabilmek için analitik bir yöntem geliştirmiştir [31,32]. Bu yöntemde söz konusu moleküllerin kuvvet ve etkileşim sabitleri IR spektrumlarında gözlenen C-O gerilme frekansları cinsinden ifade edilmiştir.

Yöntemin başlangıcındaki seküler denklemleri çözülebilir hale getirebilmek için;

$$k_2 - k_1 = \delta k_c$$

$$k_c^I = \delta_1 k_c$$

$$k_t = \delta_2 k_c$$

yaklaşımları yapılmıştır. Bu yaklaşımın devamında gerekli matematiksel işlemler yapılarak, $\text{cis-}M(\text{CO})_4\text{L}_2$ türü moleküllerin kuvvet ve etkileşim sabitlerinin;

$$k_1 = \alpha(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_4 - \beta)$$

$$k_2 = \alpha(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 + \beta)$$

$$k_t = \alpha(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 + \beta)$$

$$k_c^I = \alpha(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_4 - \beta)$$

$$k_c = \left\{ (\lambda_1 - \lambda_2) \left[(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_4)^2 - (\lambda_1 - \lambda_2)^2 \right]^{1/2} \right\} / [4\mu(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_4)]$$

şeklinde frekanslar cinsinden ifade edilebileceği bulunmuştur. Burada $\alpha=1/(4\mu)$ ve $\beta=(\lambda_1-\lambda_2)^2/(\lambda_1+\lambda_2-2\lambda_4)$ olarak tanımlanmıştır. Bunun yanında $M(\text{CO})_5\text{L}$ molekülünün kuvvet ve etkileşim sabitlerini ise

$$k_1 = 4\alpha(\lambda_1 + \lambda_2 - \beta)$$

$$k_2 = \alpha(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 + 4\lambda_4 + \beta)$$

$$k_r = \alpha(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 - 4\lambda_4 + \beta)$$

$$k_C^I = \alpha(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 + \beta)$$

$$k_C = \left\{ (\lambda_1 - \lambda_2) \left[(\lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_4)^2 - (\lambda_1 - \lambda_2)^2 \right]^{1/2} \right\} / [4\mu(\lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_4)]$$

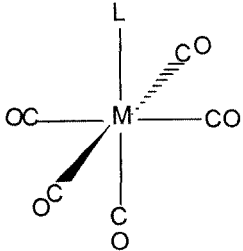
şeklinde frekanslar cinsinden tanımlanmıştır. Burada $\alpha=1/(8\mu)$ ve $\beta=(\lambda_1-\lambda_2)^2/(\lambda_1-\lambda_2+\lambda_3-\lambda_4)$ şeklinde tanımlanmışlardır.

Bu yöntem, kuvvet ve etkileşim sabitlerini başka hiçbir parametre olmaksızın sadece IR spektrumlarında gözlenen frekanslara bağlaması dolayısıyla çok büyük kolaylık sunmaktadır. Bununla birlikte, bu yöntemle hesaplanan kuvvet sabitlerinin ^{13}C -izotopomer çalışmaları ile hesaplanan kuvvet sabitleri ile sağladığı uyum oldukça dikkat çekicidir.

2.MATERYAL VE YÖNTEM

C_{4V} simetri nokta grubundaki $M(CO)_5$ ve $M(CO)_5L$ tipi moleküllere grup teorisinin uygulanmasından C-O gerilme bantlarının simetri türleri $2A_1$, B_1 , E bulunur. Molekülün CO-ayrılmış kuvvet alanları yöntemi ile seküler denklemlerinde C-O gerilme (k_1 , k_2) ve CO-CO etkileşim (k_c , k_c^I , k_t) kuvvet sabitleri olmak üzere beş bilinmeyen ve dört denklemin olduğu görülür. Böyle bir denklem sistemi ya çözümsüzdür yada sonsuz sayıda çözümü vardır. Bu tür denklem sistemlerinin çözümü için bazı yaklaşımlar getirilmesi gerektiğine bölüm 1.5.4 'te değinilmiş ve bu yaklaşımlardan bazıları aynı bölüm içinde incelenmiştir.

Çizelge 2.1 C_{4V} simetri nokta grubundaki $M(CO)_5L$ tipi moleküllerin seküler denklemleri

Molekül	Simetri Türü	Seküler Denklemleri
	A_1	$\begin{bmatrix} \mu k_1 - \lambda & 2\mu k_c \\ 2\mu k_c & \mu(2k_c^I + k_2 + k_t) - \lambda \end{bmatrix} = 0$ $\lambda = (k_2 + k_t - 2k_c^I)\mu$ $\lambda = (k_2 - k_t)\mu$
	A_1	
	B_1	
	E	

C_{4V} simetri nokta grubuna uygun karakter tablosu yardımıyla simetri türleri incelendiğinde A_1 ve E simetri türleri IR aktif iken, B_1 simetri türünün IR inaktif olduğu görülür. Fakat, $M(CO)_5L$ tipi bir molekülde merkezi atoma bağlı L ligandı eğer çok büyük bir ligand ise, molekülün simetrisinde C_{4V} 'den sapmalar olacağından, B_1 simetrisindeki bandın infrared spektroskopisinde bir omuz halinde gözleendiğini deneysel çalışmalar göstermektedir. Bu çalışmada B_1 modu gözlenen moleküllerden faydalanılarak, infrared spektroskopisinde gözlenen frekans değerleri arasında ampirik bir bağıntı kurulmaya çalışılmıştır.

Çizelge (2.1) de verilen seküler denklemlerde yer alan kuvvet ve etkileşim sabitleri Şekil (1.7)' de tanımlanmıştır.

Çizelge (2.1) de verilen determinanttan A_1 simetri türleri için,

$$\lambda_2 + \left[\mu(k_1 + k_2 + k_t - 2k_c^I) \right] \lambda + \mu^2 \left[k_1(k_2 + k_t + 2k_c^I) - 4k_c^2 \right] = 0 \quad (2.1)$$

eşitliği elde edilir. (2.1) eşitliğinden,

$$\lambda_1 + \lambda_2 = \mu(k_1 + k_2 + k_t + 2k_c^I) \quad (2.2)$$

$$\left[(\lambda_1 - \lambda_2)^2 - 16k_c^2 \mu^2 \right]^{1/2} = \mu(k_2 - k_1 + k_t + 2k_c^I) \quad (2.3)$$

ifadelerine ulaşılır. B₁ ve E simetri türlerinin seküler denklemleri,

$$\lambda_3 = \mu(k_2 + k_t - 2k_c^I) \quad (2.4)$$

$$\lambda_4 = \mu(k_2 - k_t) \quad (2.5)$$

dir. (2.3) eşitliğinden,

$$\left[(\lambda_1 - \lambda_2)^2 - 16k_c^2 \mu^2 \right]^{1/2} = \alpha \quad (2.6)$$

olarak tanımlandığında, kuvvet ve etkileşim sabitleri için aşağıdaki bağıntılar elde edilir.

$$k_1 = \frac{1}{2\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 - \alpha) \quad (2.7)$$

$$k_2 = \frac{1}{8\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 + 4\lambda_4 + \alpha) \quad (2.8)$$

$$k_c^I = \frac{1}{8\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 + \alpha) \quad (2.9)$$

$$k_t = \frac{1}{8\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 - 4\lambda_4 + \alpha) \quad (2.10)$$

(2.6) ifadesinde α bir gerçektek sayı olması gerektiği için,

$$(\lambda_1 - \lambda_2)^2 - 16k_c^2 \mu^2 \geq 0 \quad (2.11)$$

olmalıdır. Buradan yola çıkılarak,

$$k_c \leq \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{4\mu} \quad (2.12)$$

eşitsizliği elde edilir. k_c ifadesinin alabileceği en büyük değer $k_c(\max)$ olarak tanımlanırsa,

$$k_{c\max} = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{4\mu} \quad (2.13)$$

elde edilir.

Kaya [31,32] $M(CO)_5$ ve $M(CO)_5L$ tipi moleküllerin seküler denklemlerinin çözümü amacıyla analitik bir yaklaşım kullanmış ve

$$k_C = \left\{ (\lambda_1 - \lambda_2) \left[(\lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_4)^2 - (\lambda_1 - \lambda_2)^2 \right]^{1/2} \right\} / [4\mu(\lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_4)] \quad (2.14)$$

ifadesini türetmiştir. (2.13) ve (2.14) eşitliklerinden

$$\frac{k_C}{k_{C(\max)}} = \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_4} \right)^2} \quad (2.16)$$

bulunur.

$$\beta = (\lambda_1 - \lambda_2) / (\lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_4) \quad (2.17)$$

alınırsa

$$\frac{k_C}{k_{C(\max)}} = (1 - \beta^2)^{1/2} \quad (2.18)$$

olur. $k_C/k_{C(\max)}$ in sabit olduğu kabulü ile β değerinin de sabit olduğu sonucuna varılır. β değeri hesaplamaları yapılmış ve beklenildiği gibi çok sayıda molekül için β 'nin sabit bir değer aldığı görülmüştür. $M(CO)_5$ yapısında ve B_1 frekansı IR spektroskopisinde gözlenemeyen $M(CO)_5L$ tipi moleküller için B_1 frekansı hesaplanmıştır. Böylelikle Kaya [31,32] tarafından geliştirilen analitik yöntem sadece gözlenen frekanslara bağlı kuvvet sabiti ifadeleri içerdiği için kullanılarak çok sayıda molekülün kuvvet sabitleri hesaplanmıştır.

Çalışma IR spektrumlarında gözlenen bandların simetrik etiketlemesi üzerine genişletilmiştir ve bu işlemler sırasında da B_1 modunun frekansı bilinen moleküllerle çalışılmıştır.

Cotton ve Kraihanzel [33] tarafından önerilen yaklaşık seküler denklemler için ,

$$k_2 - k_1 = \delta k_i \quad (2.18)$$

alınarak,

$$\alpha = \sqrt{9(\lambda_1 - \lambda_2)^2 - 4(\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_2 - \lambda_4)} \quad (2.19)$$

olmak üzere,

$$\alpha < 3(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_4) \quad (2.20)$$

koşulu için

$$k_i = \frac{1}{40\mu} [3(\lambda_1 + \lambda_2) - 6\lambda_4 - \alpha] \quad (2.21)$$

$$k_1 = \frac{1}{20\mu} [11(\lambda_1 + \lambda_2) - 2\lambda_4 + 3\alpha] \quad (2.22)$$

$$k_2 = \frac{1}{20\mu} [3(\lambda_1 + \lambda_2) + 14\lambda_4 - \alpha] \quad (2.23)$$

ifadeleri bulunur. Buna karşılık

$$\alpha > 3(2\lambda_4 - \lambda_1 - \lambda_2) \quad (2.24)$$

koşulu için

$$k_i = \frac{1}{40\mu} [3(\lambda_1 + \lambda_2) - 6\lambda_4 + \alpha] \quad (2.25)$$

$$k_1 = \frac{1}{20\mu} [11(\lambda_1 + \lambda_2) - 2\lambda_4 - 3\alpha] \quad (2.26)$$

$$k_2 = \frac{1}{20\mu} [3(\lambda_1 + \lambda_2) + 14\lambda_4 + \alpha] \quad (2.27)$$

bağıntıları elde edilir.

Cotton-Kraihanzel yaklaşımı kullanılarak yapılan altı farklı etiketleme için (2.20-27) bağıntıları ile kuvvet sabitleri hesaplanmış ve bu kuvvet sabitleri kullanılarak B_1 modu frekansları bulunmuştur. Cotton-Kraihanzel yaklaşımına uyan ve gözlenen en yakın B_1 frekansını veren kuvvet sabiti grubu doğru etiketleme olarak kabul edilmiştir. Diğer taraftan Cotton-Kraihanzel yaklaşımı kullanılarak yapılan altı farklı etiketleme için β değerleri hesaplanmış ve hesaplanan bu değerlerin simetrik etiketleme için kullanılıp kullanılmayacağı araştırılmıştır. Bu çalışmada, 0.80 değerine en yakın β değerini veren etiketlemenin, Cotton-Kraihanzel yaklaşımına ile yapılan etiketleme ile uyumuna bakılmıştır.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1- Bazı M(CO)₅L Tipi Moleküller İçin Hesaplanan β ve B₁ Modunun Frekansları

M(CO)₅L tipinde C_{4v} simetri nokta grubundaki moleküller için L ligandı büyük bir ligand olması durumunda, C_{4v} simetrisinde sapmaya neden olduğundan, infrared inaktif B₁ frekansının infrared spektrumunda gözlenir hale geldiğini belirtmiştik. Gözlenen bu frekanslar arasında

$$\beta = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_4} \quad (3.1)$$

şeklinde bir β parametresi tanımlanmış ve bu parametrenin incelenen moleküller için 0.80 olduğu bulunmuştur (Çizelge 3.1). Ayrıca $\beta=0.80$ alınarak hesaplanan B₁ frekansları çizelge 3.1'de verilmiştir

Çizelge 3.1. Hesaplanan β değerleri ve $\beta=0.80$ alınarak hesaplanan B₁ frekansları

Bileşik	K y n	Frekans (cm ⁻¹)					β
		A ₁ ¹	A ₁ ²	B ₁	E	B ₁ (hes)	
(PH ₃)Cr(CO) ₅	2	2075	1953	1982	1953	1984	0.81
(AsH ₃)Cr(CO) ₅	2	2072	1951	1982	1951	1982	0.80
(SbH ₃)Cr(CO) ₅	2	2072	1956	1989	1956	1986	0.78
(Cy)Cr(CO) ₅	72	2067	1890	1980	1935	1980	0.80
(Py)Cr(CO) ₅	33	2073	1905	1986	1938	1981	0.78
(NH ₃)Cr(CO) ₅	2	2061	1879	1973	1921	1967	0.78
(Et ₃ P)Mo(CO) ₅	12	2069	1941	1980	1947	1980	0.80
(Cy)Mo(CO) ₅	7	2072	1895	1983	1938	1983	0.80
(Py)Mo(CO) ₅	33	2079	1890	1987	1944	1992	0.82
[PPh ₂ (C ₆ F ₅)]Mo(CO) ₅	3	2080	1950	1989	1957	1990	0.81
(N ₂)Mo(CO) ₅	6	2092.8	1964.4	2012.2	1978.2	2010.8	0.79
(N ₂)Mo(CO) ₅	6	2091.3	1958.5	2009.8	1976.1	2009.8	0.80
(Ph ₃ P)W(CO) ₅	9	2074	1943	1981	1943	1977	0.78
(Cy)W(CO) ₅	7	2071	1894	1974	1929	1974	0.80
(Py)W(CO) ₅	33	2076	1895	1980	1933	1979	0.80
(SbH ₃)W(CO) ₅	2	2079	1953	1982	1953	1985	0.82
(Ph ₃ Si)Mn(CO) ₅	27	2098	2003	2030	2003	2027	0.78
(Ph ₃ Si)Mn(CO) ₅	13	2098	2003	2027	2003	2027	0.80
(Ph ₃ Ge)Mn(CO) ₅	27	2097	2002	2032	2006	2030	0.79
(Ph ₃ Sn)Mn(CO) ₅	27	2092	2002	2027	2002	2025	0.79
(Ph ₃ Sn)Mn(CO) ₅	13	2093	2002	2027	2002	2025	0.78

Çizelge 3.1'in devamı

(Ph ₃ Pb)Mn(CO) ₅	27	2091	2003	2029	2003	2025	0.78
(Me ₂ ClSn)Mn(CO) ₅	27	2101	2006	2039	2011	2035	0.78
(Br ₃ Sn)Mn(CO) ₅	13	2122	2043	2060	2037	2057	0.78
(HCF ₂ CF ₂)Mn(CO) ₅	13	2134	2015	2073	2042	2072	0.80
(HCFCICF ₂)Mn(CO) ₅	12	2133	2014	2072	2040	2070	0.79
(HCF ₂ CFCl)Mn(CO) ₅	12	2132	2014	2075	2044	2074	0.79
(HCCL ₂ CF ₂)Mn(CO) ₅	12	2131	2013	2072	2040	2070	0.79
(C ₄ F ₅)Mn(CO) ₅	12	2132	2010	2073	2039	2070	0.78
(siklo-C ₆ F ₉)Mn(CO) ₅	12	2137	2020	2075	2047	2076	0.81
(NC ₅ F ₄)Mn(CO) ₅	12	2132	2014	2068	2042	2072	0.82
HMn(CO) ₅	5	2116.7	2006.7	2042.0	2014.5	2042.4	0.80
HMn(CO) ₅	10	2118	2007	2040.5	2016	2044.2	0.82
DMn(CO) ₅	5	2117	2005.4	2044	2014.7	2043	0.80
BrMn(CO) ₅	30	2134	2000.8	2079	2050	2083	0.82
BrMn(CO) ₅	10	2133.2	1999.6	2080.4	2051	2084.4	0.82
BrMn(CO) ₅	2	2134.6	2001.4	2081.8	2051.8	2085.1	0.82
IMn(CO) ₅	30	2125	2003.2	2072.1	2043.3	2073.8	0.81
(CH ₃)Mn(CO) ₅	30	2109.9	1990	2039.3	2011.4	2041.7	0.81
(CH ₃)Mn(CO) ₅	10	2111.4	1990	2039	2012	2043	0.82
(CF ₃)Mn(CO) ₅	10	2134.5	2019.5	2072	2043.4	2072.4	0.80
(SCN)Mn(CO) ₅	18	2138	1958	2084	2043	2088	0.81
(SO ₂ Me)Mn(CO) ₅	2	2139	2027	2090	2059	2087	0.78
(Ph ₃ Si)Re(CO) ₅	27	2118	2003	2044	2012	2041	0.79
(Ph ₃ Ge)Re(CO) ₅	27	2118	2000	2047	2014	2044	0.78
(Ph ₃ Sn)Re(CO) ₅	27	2114	2003	2042	2012	2040	0.79
(Ph ₃ Pb)Re(CO) ₅	27	2114	2001	2044	2015	2044	0.80
(Me ₃ Sn)Re(CO) ₅	13	2108	2003	2034	2003	2030	0.78
(C ₂ F ₅)Re(CO) ₅	15	2145	2013	2075	2038	2071	0.78
(HCFCICF ₂)Re(CO) ₅	30	2147	2011	2075	2037	2071	0.78
(HCCl ₂ CF ₂)Re(CO) ₅	30	2147	2011	2074	2037	2071	0.79
(C ₄ F ₅)Re(CO) ₅	15	2144	2012	2073	2038	2071	0.79
(NC ₅ F ₄)Re(CO) ₅	15	2146	2010	2068	2037	2071	0.82
DRe(CO) ₅	5	2130.8	1999.6	2051.2	2014.5	2047.8	0.78
ClRe(CO) ₅	30	2154.6	1983.4	2084.8	2046.3	2089.1	0.82
BrRe(CO) ₅	30	2151	1985.3	2080.3	2043.8	2085.3	0.82
IRe(CO) ₅	30	2144.6	1989	2077.7	2041.2	2080.2	0.81
(PPh ₃)V(CO) ₅ ⁻	2	1965	1823	1858	1823	1859	0.81
(AsPh ₃)V(CO) ₅ ⁻	2	1969	1826	1859	1826	1863	0.82
(Pbun ₃)V(CO) ₅ ⁻	2	1963	1823	1856	1823	1859	0.81
(PPh ₃)Nb(CO) ₅ ⁻	2	1971	1830	1863	1830	1866	0.82

Çizelge 3.1'deki β değerlerinin standart sapmaları

$$\Delta S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta v_i)^2}{n}} \quad (3.2)$$

eşitliğine göre ± 0.02 bulunmuştur. Basit istatistik metodlar kullanılarak türetilen $\Delta v=f(\Delta\beta)$ ifadesi eşitlik 3.3'de verilmektedir.

$$\Delta v_3 = \pm \frac{v_1^2 - v_2^2}{2v_3} \frac{\sqrt{\beta^2 + (1-\beta)^2}}{\beta^2} \Delta\beta \quad (3.3)$$

(3.3) eşitliğinde $\beta=0.80$ ve $\Delta\beta=\pm 0.02$ alındığında $\Delta v_3=\pm 2.6$ olarak bulunmuştur. Bulunan bu değer diğer yöntemlerle bulunanlardan daha iyi olduğu görülmektedir [45,46]

Bölüm 1.5.6'da seküler denklemlerin çözümü için geliştirilen yaklaşımlardan bazalarına değinilmiş, bunlardan Cotton-Kraihanzel, Timney ve ^{13}C -izotopomer yöntemlerinin $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ tipi moleküllere uygulanması ayrıca incelenmişti.

Cotton-Kraihanzel yönteminin $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ tipi moleküllere uygulanması için yaklaşık seküler denklemler çözülmeye çalışılmış, köklü ifadeler bir çözüm koşulu getirilmesi gerekliliğini ve iki farklı çözümü ortaya çıkarmıştır. Bu çözüm koşulları ve çözümlere ilişkin sonuçlar (2.20-27) eşitliklerinde verilmektedir. Cotton-Kraihanzel yaklaşımında öngörülen $k_1>0$ ve $k_2>k_1$ koşullarının (2.26-27) eşitlikleri ile sağlandığı görülmüştür. Bu nedenle, Cotton-Kraihanzel yaklaşımı için, (2.26-27) eşitlikleri kullanılarak B_1 modu frekansları hesaplanmış ve $\beta=0.80$ alınarak hesaplanan B_1 ile karşılaştırılmıştır(Çizelge3.2). $\beta=0.80$ alınarak hesaplanan B_1 ile karşılaştırılmıştır. Çizelge 3.2'deki Cotton-Kraihanzel yöntemi ve önerilen yöntem ile hesaplanan B_1 frekanslarının gözlenen değerlere göre standart sapmaları (3.2) eşitliğine göre hesaplanmış ve Cotton-Kraihanzel yöntemi ile ± 2.7 bulunurken, önerilen yöntem ile ± 2.9 bulunmuştur. Cotton- Kraihanzel yaklaşımı ile $\pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ daha iyi sonuç alınmış olmakla birlikte, B_1 modunun IR spektrumunda gözlenen piklerinin zaten bir omuz şeklinde olması, dolayısıyla belirsizliğinin yüksek olması [13,33] aradaki farkın çok anlamlı olmadığını

göstermektedir. Ayrıca, önerilen yöntemin uygulanması Cotton-Kraihanzel yöntemine göre çok daha kolaydır.

Seküler denklemlerin çözümü için kullanılan yöntemlerden bir diğeri olan Timney yönteminin önerdiği şekilde $M(CO)_5L$ tipi moleküller için türetilen kuvvet sabiti ifadeleri kullanılarak B_1 frekansı infrared spektroskopisinde gözlenen bazı moleküllerin B_1 frekansları hesaplanmış ve sonuçlar gözlenen ve $\beta=0.80$ ile bulunan frekanslarla karşılaştırılmıştır (Çizelge 3.3) Timney yöntemi ve önerilen yöntem ile hesaplanan B_1 frekanslarının gözlenen değerlere göre standart sapmaları (3.2) eşitliğine göre hesaplanmış ve Timney yöntemi ile ± 8.6 bulunurken, önerilen yöntem ile ± 2.9 bulunmuştur. Önerilen yöntemin Timney yöntemine göre çok daha iyi sonuçlar vermesinin yanı sıra, β değeri kullanılarak yapılan hesaplamaların Timney yöntemine göre oldukça kolay oluşuna dikkat edilmelidir. Ayrıca, β değerinin sadece IR spektrumunda gözlenen frekanslara bağlı olması ve başka parametre gerektirmeden hesaplama yapılabilmesi Timney yönteminden farklı olarak çalışılan tipteki bütün moleküllere uygulanabilmesini de sağlamaktadır.

3.2. Bazı $M(CO)_5$ ve $M(CO)_5L$ Tipi Moleküller İçin Kuvvet Sabitleri ve ^{13}C -İzotopomerlerinin Frekansları

^{13}C İzotopomer Yöntemi seküler denklemlerin çözümü için kullanılan yöntemlerden biridir. Moleküllerin ^{13}C izotopomerlerinin çokluğu, bunların uygun konumlarına ^{13}C bağlanmasının zorluğu ve bunların herbirinin IR spektrumlarının alınması gerekliliği sebebiyle uygulanması oldukça zor, fakat sonuçları itibarıyla metal karbonil komplekslerinin seküler denklemlerinin çözümünde güvenilir bir yöntemdir. Bu sebeple $\beta=0.80$ alınarak frekans hesaplama yönteminin ^{13}C -izotopomer yöntemi ile karşılaştırılmasının uygun olacağı düşünülmüş, bu amaçla, $M(CO)_5L$ tipindeki moleküllerin ^{13}C -izotopomerlerinin seküler denklemleri türetilmiştir(Çizelge 3.4). $\beta=0.80$ alınarak hesaplanan B_1 modu

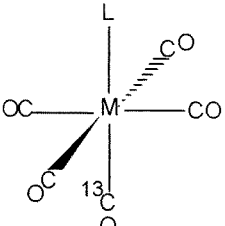
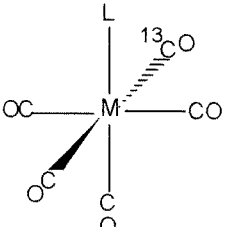
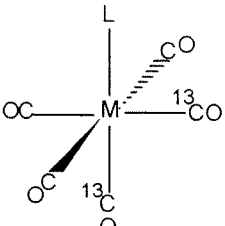
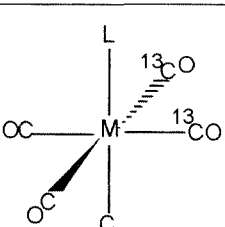
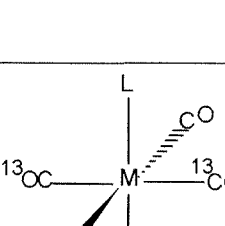
Çizelge 3.2. Cotton-Kraihanzel yöntemi ile bulunan B₁ modu frekansları

Bileşik	Gözlenen Frekanslar (cm ⁻¹)				Hesaplanan B ₁ Frekansları (cm ⁻¹)	
	A ₁ ¹	A ₁ ²	B ₁	E	CKM	Önerilen Yöntem
(Et ₃ P)Mo(CO) ₅	2069	1941	1980	1947	1980	1980
(Ph ₃ P)W(CO) ₅	2074	1943	1981	1943	1983	1977
(Ph ₃ Si)Mn(CO) ₅	2098	2003	2030	2003	2032	2027
(Ph ₃ Ge)Mn(CO) ₅	2097	2002	2032	2006	2034	2030
(Ph ₃ Sn)Mn(CO) ₅	2092	2002	2027	2002	2029	2025
(Ph ₃ Pb)Mn(CO) ₅	2091	2003	2029	2003	2030	2025
(Me ₂ ClSn)Mn(CO) ₅	2101	2006	2039	2011	2040	2035
(Br ₃ Sn)Mn(CO) ₅	2122	2043	2060	2037	2063	2057
(HCF ₂ CF ₂)Mn(CO) ₅	2134	2015	2073	2042	2071	2072
(HCFCICF ₂)Mn(CO) ₅	2133	2014	2072	2040	2069	2070
(HCF ₂ CFCl)Mn(CO) ₅	2132	2014	2075	2044	2071	2074
(HCCL ₂ CF ₂)Mn(CO) ₅	2131	2013	2072	2040	2068	2070
(C ₄ F ₅)Mn(CO) ₅	2132	2010	2073	2039	2069	2070
(siklo-C ₆ F ₉)Mn(CO) ₅	2137	2020	2075	2047	2075	2076
(NC ₅ F ₄)Mn(CO) ₅	2132	2014	2068	2042	2070	2072
HMn(CO) ₅	2116.7	2006.7	2042.0	2014.5	2045.9	2042.4
DMn(CO) ₅	2117	2005.4	2044	2014.7	2046.2	2043.0
BrMn(CO) ₅	2134	2000.8	2079	2050	2076.5	2083.3
IMn(CO) ₅	2125	2003.2	2072.1	2043.3	2069.0	2073.8
(CH ₃)Mn(CO) ₅	2109.9	1990	2039.3	2011.4	2042.0	2041.7
(Ph ₃ Si)Re(CO) ₅	2118	2003	2044	2012	2044.6	2041
(Ph ₃ Ge)Re(CO) ₅	2118	2000	2047	2014	2046	2044
(Ph ₃ Sn)Re(CO) ₅	2114	2003	2042	2012	2043	2040
(Ph ₃ Pb)Re(CO) ₅	2114	2001	2044	2015	2046	2044
(Me ₃ Sn)Re(CO) ₅	2108	2003	2034	2003	2035	2030
(C ₂ F ₅)Re(CO) ₅	2145	2013	2075	2038	2071	2071
(HCFCICF ₂)Re(CO) ₅	2147	2011	2075	2037	2071	2071
(HCCL ₂ CF ₂)Re(CO) ₅	2147	2011	2074	2037	2071	2071
(C ₄ F ₅)Re(CO) ₅	2144	2012	2073	2038	2071	2071
(NC ₅ F ₄)Re(CO) ₅	2146	2010	2068	2037	2071	2071
DRe(CO) ₅	2130.8	1999.6	2051.2	2014.5	2050.5	2047.8
ClRe(CO) ₅	2154.6	1983.4	2084.8	2046.3	2080.6	2089.1
BrRe(CO) ₅	2151	1985.3	2080.3	2043.8	2077.7	2085.3
IRe(CO) ₅	2144.6	1989	2077.7	2041.2	2073.9	2080.2

Çizelge 3.3. $\beta=0.80$ alınarak yapılan hesaplamaların Timney yöntemi ile karşılaştırılması

Bileşik	Gözlenen B ₁ Frekansı (cm ⁻¹)	Hesaplanan B ₁ Frekansı (cm ⁻¹)	
		Timney	Önerilen Yöntem
(Py)Cr(CO) ₅	1986	1977	1981
(Py)Mo(CO) ₅	1987	1979	1992
(Py)W(CO) ₅	1980	1974	1979
(C ₆ H ₁₁ NH ₂)Cr(CO) ₅	1980	1970.5	1980
(C ₆ H ₁₁ NH ₂)Mo(CO) ₅	1983	1972	1983
(C ₆ H ₁₁ NH ₂)W(CO) ₅	1974	1966.5	1974
(N ₂)Mo(CO) ₅	2012.2	2007.9	2010.8
(PPh ₃)W(CO) ₅	1981	1999.5	1977
(PPh ₃)V(CO) ₅ ⁻	1858	1852.5	1859
(PPh ₃)Nb(CO) ₅ ⁻	1863	1854	1866
(PPh ₃)Ta(CO) ₅ ⁻	1863	1848	1865
HMn(CO) ₅	2042.0	2046.5	2042.4
BrMn(CO) ₅	2079	2084	2043
IMn(CO) ₅	2072.1	2070.4	2073.8
(CH ₃)Mn(CO) ₅	2039.3	2045	2041.7
ClRe(CO) ₅	2084.8	2086	2089.1
BrRe(CO) ₅	2080.3	2080.6	2085.3
IRe(CO) ₅	2077.7	2066.5	2080.2

Çizelge 3.4 $M(CO)_5L$ yapısındaki moleküllerin ^{13}C -izotopomerlerinin simetri türleri ve bu moleküllerin CO-ayrımı seküler denklemleri

Molekül	Simetri Türü	Seküler Denklemler
	A_1 A_1 B_1 E	$\begin{bmatrix} \mu^I k_1 - \lambda & 2\mu k_c \\ 2\mu^I k_c & \mu(2k_c^I + k_2 + k_1) - \lambda \end{bmatrix} = 0$ $\lambda = \mu(k_2 + k_1 - 2k_c^I)$ $\lambda = \mu(k_2 - k_1)$
	A^I A^I A^I A^I A^{II}	$\begin{bmatrix} \mu k_1 - \lambda & \sqrt{2}\mu k_c & \mu^I k_c & \mu k_c \\ \sqrt{2}\mu k_c & \mu(k_2 + k_1) - \lambda & \sqrt{2}\mu^I k_c & \sqrt{2}\mu k_c^I \\ \mu k_c & \sqrt{2}\mu k_c^I & \mu^I k_2 - \lambda & \mu k_1 \\ \mu k_c & \sqrt{2}\mu k_c^I & \mu^I k_1 & \mu k_2 - \lambda \end{bmatrix} = 0$ $\lambda = \mu(k_2 - k_1)$
	A^I A^I A^I A^I A^{II}	$\begin{bmatrix} \mu^I k_1 - \lambda & \sqrt{2}\mu k_c & \mu^I k_c & \mu k_c \\ \sqrt{2}\mu^I k_c & \mu(k_2 + k_1) - \lambda & \sqrt{2}\mu^I k_c & \sqrt{2}\mu k_c^I \\ \mu^I k_c & \sqrt{2}\mu k_c^I & \mu^I k_2 - \lambda & \mu k_1 \\ \mu^I k_c & \sqrt{2}\mu k_c^I & \mu^I k_1 & \mu k_2 - \lambda \end{bmatrix} = 0$ $\lambda = \mu(k_2 - k_1)$
	A^I A^I A^I A^{II} A^{II}	$\begin{bmatrix} \mu k_1 - \lambda & \sqrt{2}\mu^I k_c & \sqrt{2}\mu k_c \\ \sqrt{2}\mu k_c & \mu^I(k_2 + k_c^I) - \lambda & \mu(k_1 + k_c^I) \\ \sqrt{2}\mu k_c & \mu^I(k_1 + k_c^I) & \mu(k_2 + k_c^I) - \lambda \end{bmatrix} = 0$ $\begin{bmatrix} \mu^I(k_2 - k_c^I) - \lambda & \mu^I(k_1 - k_c^I) \\ \mu^I(k_1 - k_c^I) & \mu^I(k_2 - k_c^I) - \lambda \end{bmatrix} = 0$
	A_1 A_1 A_1 B_1 B_2	$\begin{bmatrix} \mu k_1 - \lambda & \sqrt{2}\mu^I k_c & \sqrt{2}\mu k_c \\ \sqrt{2}\mu k_c & \mu^I(k_2 + k_1) - \lambda & \sqrt{2}\mu k_c^I \\ \sqrt{2}\mu k_c & \sqrt{2}\mu^I k_c^I & \mu(k_2 + k_1) - \lambda \end{bmatrix} = 0$ $\lambda = \mu(k_2 + k_1)$ $\lambda = \mu^I(k_2 + k_1)$

Çizelge 3.4 'ün devamı

	A^I A^I A^I A^{II} A^{II}	$\begin{bmatrix} \mu^I k_1 - \lambda & \sqrt{2} \mu^I k_c & \sqrt{2} \mu k_c \\ \sqrt{2} \mu^I k_c & \mu^I (k_2 + k_c^I) - \lambda & \mu (k_1 + k_c^I) \\ \sqrt{2} \mu^I k_c & \mu^I (k_1 + k_c^I) & \mu (k_2 + k_c^I) - \lambda \end{bmatrix} = 0$ $\begin{bmatrix} \mu^I (k_2 - k_c^I) - \lambda & \mu (k_1 - k_c^I) \\ \mu^I (k_1 - k_c^I) & \mu (k_2 - k_c^I) - \lambda \end{bmatrix} = 0$
	A_1 A_1 A_1 B_1 B_2	$\begin{bmatrix} \mu^I k_1 - \lambda & \sqrt{2} \mu k_c & \sqrt{2} \mu^I k_c \\ \sqrt{2} \mu^I k_c & \mu (k_2 + k_1) - \lambda & \sqrt{2} \mu^I k_c^I \\ \sqrt{2} \mu^I k_c & \sqrt{2} \mu k_c^I & \mu^I (k_2 + k_1) - \lambda \end{bmatrix} = 0$ $\lambda = \mu (k_2 + k_1)$ $\lambda = \mu^I (k_2 + k_1)$
	A^I A^I A^I A^I A^{II}	$\begin{bmatrix} \mu k_1 - \lambda & \sqrt{2} \mu^I k_c & \mu k_c & \mu^I k_c \\ \sqrt{2} \mu k_c & \mu^I (k_2 + k_1) - \lambda & \sqrt{2} \mu k_c & \sqrt{2} \mu^I k_c^I \\ \mu k_c & \sqrt{2} \mu^I k_c^I & \mu k_2 - \lambda & \mu^I k_1 \\ \mu k_c & \sqrt{2} \mu^I k_c^I & \mu k_1 & \mu^I k_2 - \lambda \end{bmatrix} = 0$ $\lambda = \mu (k_2 - k_1)$
	A^I A^I A^I A^I A^{II}	$\begin{bmatrix} \mu^I k_1 - \lambda & \sqrt{2} \mu^I k_c & \mu k_c & \mu^I k_c \\ \sqrt{2} \mu^I k_c & \mu^I (k_2 + k_1) - \lambda & \sqrt{2} \mu k_c & \sqrt{2} \mu^I k_c^I \\ \mu^I k_c & \sqrt{2} \mu^I k_c^I & \mu k_2 - \lambda & \mu^I k_1 \\ \mu^I k_c & \sqrt{2} \mu^I k_c^I & \mu k_1 & \mu^I k_2 - \lambda \end{bmatrix} = 0$ $\lambda = \mu^I (k_2 - k_1)$
	A_1 A_1 B_1 E	$\begin{bmatrix} \mu k_1 - \lambda & 2 \mu^I k_c \\ 2 \mu k_c & \mu^I (2 k_c^I + k_2 + k_1) - \lambda \end{bmatrix} = 0$ $\lambda = \mu^I (k_2 + k_1 - 2 k_c^I)$ $\lambda = \mu^I (k_2 - k_1)$
	A_1 A_1 B_1 E	$\begin{bmatrix} \mu^I k_1 - \lambda & 2 \mu^I k_c \\ 2 \mu^I k_c & \mu^I (2 k_c^I + k_2 + k_1) - \lambda \end{bmatrix} = 0$ $\lambda = \mu^I (k_2 + k_1 - 2 k_c^I)$ $\lambda = \mu^I (k_2 - k_1)$

frekansları kullanılarak ana molekülün kuvvet sabitleri analitik yöntemle [31,32] hesaplanmış (çizelge 3.5) ve hesaplanan bu kuvvet sabitleri ^{13}C -izotopomerlerinin seküler denklemlerinde yerine konarak izotopomerlerin frekansları hesaplanmıştır. Önerilen yöntemle hesaplanıp çizelge 3.5'da ^{13}C -izotopomer yöntemi ile karşılaştırılmalı olarak verilen kuvvet sabitlerinin uyumu dikkat çekicidir. ^{13}C -izotopomer yönteminin gerçeğe en yakın sonuçları verdiği düşünüldüğünde, kuvvet sabitleri arasındaki bu uyum önerilen yöntemin geçerliliği konusunda olumlu fikirler verir.

$\text{Cr}(\text{CO})_5$ molekülünün ^{13}C izotopomer yöntemi ve önerilen yöntem ile hesaplanan frekanslarının (Çizelge 3.6) gözlenen değerlere göre standart sapmaları (3.2) eşitliğine göre hesaplanmış, ^{13}C izotopomer yöntemi ile ± 0.2 bulunurken, önerilen yöntem ile ± 0.9 bulunmuştur. Ayrıca, aynı eşitlik ile $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{N}_2$ (Çizelge 3.6) molekülü için gözlenen değerlere göre standart sapma her iki yöntemle de ± 0.4 bulunmuştur. Her iki yöntemle de bulunan bu standart sapma değerlerinin oldukça tatmin edici olmasının yanında, ^{13}C - izotopomer yöntemi ve önerilen yöntem kendi aralarında karşılaştırıldığında, ^{13}C - izotopomer yönteminden hesaplanan standart sapma daha küçüktür. Diğer taraftan, önerilen yöntem ile hesaplama ^{13}C - izotopomer yöntemi ile kıyaslanamayacak kadar kolaydır.

$\text{Cr}(\text{CO})_5$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{N}_2$ haricinde ^{13}C - izotopomer çalışmaları yapılmış başka moleküller içinde hesaplamalar yapılmış, bunlarla ilgili izotopomer çalışmaları daha dar kapsamlı olduğu için ayrıntılı hesaplamalarının verilmesi tercih edilmemiştir. Bu moleküllerin ^{13}C - izotopomer yöntemi, Cotton-Kraihanzel yöntemi ve önerilen yöntemle hesaplanan B_1 frekanslarının ^{13}C - izotopomer yöntemi ile göre hesaplanan B_1 frekansı değerlerine göre standart sapmaları (3.2) eşitliğine göre hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda standart sapmaları Cotton-Kraihanzel yöntemine göre ± 3.4 bulunurken, önerilen yöntemle göre ± 3.0 bulunmuştur.

Çizelge 3.5. $\beta=0.80$ alınarak hesaplanan kuvvet sabitlerinin ^{13}CO -izotopomer yöntemi ile hesaplananlarla karşılaştırılması

Bileşik		Frekanslar (cm^{-1})				Hesaplanan Kuvvet Sabitleri($\text{mdyn}/\text{Å}^0$)				
		A_1^1	A_1^2	B_1	E	k_1	k_2	k_c	k_c^1	k_t
$\text{HMn}(\text{CO})_5$ [5]	A	2116.7	2006.7	2042	2014.5	16.46	16.88	0.299	0.266	0.480
	B			2042		16.45	16.89	0.273	0.268	0.494
$\text{DMn}(\text{CO})_5$ [5]	A	2117	2005.4	2044	2014.7	16.47	16.88	0.304	0.257	0.485
	B			2043		16.43	16.89	0.279	0.264	0.496
$\text{BrMn}(\text{CO})_5$ [30]	A	2134	2000.8	2079	2050	16.35	17.41	0.305	0.186	0.432
	B			2083		16.39	17.41	0.332	0.162	0.437
$\text{IMn}(\text{CO})_5$ [30]	A	2125	2003.2	2072	2043.3	16.38	17.29	0.286	0.181	0.418
	B			2074		16.41	17.29	0.304	0.166	0.420
$(\text{CF}_3)\text{Mn}(\text{CO})_5$ [10]	A	2134.5	2019.5	2072	2043.4	16.58	17.34	0.23	0.23	0.49
	B			2072		16.67	17.32	0.288	0.218	0.456
$\text{DRe}(\text{CO})_5$ [5]	A	2130.8	1999.6	2051	2014.5	16.37	16.98	0.330	0.281	0.582
	B			2048		16.37	16.96	0.328	0.295	0.569
$\text{ClRe}(\text{CO})_5$ [30]	A	2154.6	1983.4	2085	2046.3	15.98	17.52	0.250	0.281	0.586
	B			2089		16.18	17.48	0.429	0.210	0.566
$\text{BrRe}(\text{CO})_5$ [30]	A	2151	1985.3	2080	2043.8	16.06	17.45	0.306	0.266	0.567
	B			2085		16.20	17.43	0.414	0.213	0.557
$\text{IRe}(\text{CO})_5$ [30]	A	2144.6	1989.0	2078	2041.2	16.11	17.39	0.292	0.254	0.551
	B			2080		16.24	17.39	0.389	0.211	0.534
$(\text{N}_2)\text{Re}(\text{CO})_5$ [5]	A	2092.8	1964.4	2012	1978.2	15.78	16.36	0.303	0.286	0.557
	B			2011		15.80	16.36	0.316	0.286	0.550

A: ^{13}CO -izotopomer yöntemi ile hesaplanan frekans değerleri B: Önerilen yöntem ile hesaplanan frekans değerleri

Çizelge 3.6 Cr(CO)₅ molekülünün ¹³C- izotopomerlerinin gözlenen ve hesaplanan frekansları

Bileşik	Simetri Türü	Gözlenen Frekanslar (cm ⁻¹)	Hesaplanan Frekanslar (cm ⁻¹)	
			Kaynak [41]	Önerilen Yöntem
Cr(¹² CO) ₅ (C _{4v})	A ₁	2087.8	2086.9	2087.8
	A ₁	1931.8	1932.1	1931.8
	B ₁		1998.7	2000.4
	E	1960.8	1961.6	1960.8
Cr(¹² CO) ₄ (¹³ CO) (C _{4v})	A ₁		2083.4	2084.1
	A ₁		1892.3	1892.1
	B ₁		1998.7	2000.4
	E	1960.8	1961.6	1960.8
Cr(¹² CO) ₄ (¹³ CO) (C _s)	A ^I	2079.5	2079.0	2079.9
	A ^I	1992.0	1991.8	1993.3
	A ^I	1938.1	1938.0	1937.6
	A ^I	1926.0	1926.0	1925.4
	A ^{II}	1960.8	1961.6	1960.8
Cr(¹² CO) ₃ (¹³ CO) ₂ (C _s , ax-eq)	A ^I	2075.2	2075.2	2076.0
	A ^I	1992.0	1991.8	1993.3
	A ^I		1933.3	1932.6
	A ^I		1891.1	1890.9
	A ^{II}	1960.8	1961.1	1960.8
Cr(¹² CO) ₃ (¹³ CO) ₂ (C _s , eq-eq)	A ^I	2069.9	2069.9	2070.6
	A ^I	1941.3	1941.4	1940.9
	A ^I	1924.8	1924.7	1924.0
	A ^{II}	1986.5	1986.8	1988.0
	A ^{II}	1929.6	1929.4	1929.0
Cr(¹² CO) ₃ (¹³ CO) ₂ (C _{2v})	A ₁		2071.0	2072.0
	A ₁		1972.9	1974.6
	A ₁		1928.4	1928.0
	B ₁	1960.8	1961.6	1960.8
	B ₂	1918.3	1917.9	1917.1

Çizelge 3.6 'in devamı

$\text{Cr}(^{12}\text{CO})_2(^{13}\text{CO})_3$ (C_s , ax-eq)	A^I	2059.3	2059.7	2060.6
	A^I	1970.6	1970.7	1972.0
	A^I	1933.6	1933.8	1933.5
	A^I		1925.3	1924.7
	A^{II}	1918.3	1917.9	1917.1
$\text{Cr}(^{12}\text{CO})_2(^{13}\text{CO})_3$ (C_s , eq-eq)	A^I	2064.8	2065.4	2066.2
	A^I	1936.8	1936.8	1936.0
	A^I		1890.1	1889.9
	A^{II}	1986.5	1986.8	1988.0
	A^{II}	1929.6	1929.4	1929.0
$\text{Cr}(^{12}\text{CO})_2(^{13}\text{CO})_3$ (C_{2v})	A_1		2067.0	2067.8
	A_1		1971.5	1973.2
	A_1		1890.5	1890.2
	B_1	1918.3	1917.9	1917.1
	B_2	1960.8	1961.6	1960.8
$\text{Cr}(^{12}\text{CO})(^{13}\text{CO})_4$ (C_{4v})	A_1		2046.3	2047.4
	A_1		1926.5	1926.0
	B_1		1954.1	1955.8
	E	1918.3	1917.9	1917.1
$\text{Cr}(^{12}\text{CO})(^{13}\text{CO})_4$ (C_s)	A^I	2054.1	2054.9	2055.7
	A^I	1969.5	1969.7	1971.1
	A^I	1932.2	1931.8	1931.4
	A^I	1889.9	1889.6	1889.3
	A^{II}	1913.3	1917.9	1917.1
$\text{Cr}(^{13}\text{CO})_5$ (C_{4v})	A_1		2040.4	2041.3
	A_1		1889.1	1888.7
	B_1		1954.1	1955.8
	E	1918.3	1917.9	1917.1

Çizelge 3.7 Mo(CO)₅(N₂) molekülünün ¹³C izotopomerlerinin gözlenen ve hesaplanan frekansları

Molekül	Simetri Türü	Gözlenen Frekanslar (cm ⁻¹)	Hesaplanan Frekanslar (cm ⁻¹)	
			Kaynak [6]	Önerilen Yöntem
Mo(¹² CO) ₅ (N ₂) (C _{4v})	A ₁	2092.8	2092.6	2092.8
	A ₁	1964.4	1965.0	1964.4
	B ₁		2011.1	2010.8
	E	1978.2	1978.2	1978.2
Mo(¹² CO) ₄ (¹³ CO)(N ₂) (C _{4v})	A ₁		2089.2	2089.3
	A ₁		1924.3	1923.9
	B ₁		2011.1	2010.8
	E	1978.2	1978.2	1978.2
Mo(¹² CO) ₄ (¹³ CO)(N ₂) (C _s)	A ^I	2085.0	2084.9	2085.1
	A ^I		2004.7	2004.4
	A ^I	1965.7	1966.0	1965.4
	A ^I		1946.6	1946.4
	A ^{II}	1978.2	1978.2	1978.2
Mo(¹² CO) ₃ (¹³ CO) ₂ (N ₂) (C _s)	A ^I	2081.7	2081.2	2081.3
	A ^I		2004.6	2004.3
	A ^I	1949.4	1949.3	1949.3
	A ^I	1922.2	1922.9	1922.4
	A ^{II}	1978.2	1978.2	1978.2
Mo(¹² CO) ₃ (¹³ CO) ₂ (N ₂) (C _s)	A ^I	2075.4	2075.6	2075.9
	A ^I	1966.7	1966.9	1966.5
	A ^I	1948.1	1948.1	1947.7
	A ^{II}	2000.0	1999.9	1999.7
	A ^{II}	1944.8	1944.9	1944.8
Mo(¹² CO) ₃ (¹³ CO) ₂ (N ₂) (C _{2v})	A ₁	2076.5	2077	2077.3
	A ₁		1986.2	1986.0
	A ₁	1959.8	1959.9	1959.1
	B ₁	1978.2	1978.2	1978.2
	B ₂	1933.8	1934.1	1934.1
Mo(¹² CO) ₂ (¹³ CO) ₃ (N ₂) (C _s)	A ^I	2065.4	2065.7	2066.1
	A ^I		1984.5	1984.3
	A ^I	1959.8	1960.1	1959.2
	A ^I	1947.0	1946.3	1946.1
	A ^{II}	1933.8	1934.1	1934.1
Mo(¹² CO) ₂ (¹³ CO) ₃ (N ₂) (C _s)	A ^I	2070.6	2071.5	2071.6
	A ^I	1953.5	1953.1	1953.1
	A ^I	1921.5	1921.9	1921.4

Çizelge 3.7 'nin devamı

Mo(¹² CO) ₂ (¹³ CO) ₃ (N ₂) (C _{2v})	A ₁	2072.6	2073.1	2073.2
	A ₁		1983.5	1983.2
	A ₁		1922.5	1921.9
	B ₁	1933.8	1934.1	1934.1
	B ₂	1978.2	1978.2	1978.2
Mo(¹² CO)(¹³ CO) ₄ (N ₂) (C _{4v})	A ₁	2052.5	2052.3	2052.8
	A ₁	1959.3	1959.0	1958.0
	B ₁		1966.3	1966.0
	E	1933.8	1934.1	1934.1
Mo(¹² CO)(¹³ CO) ₄ (N ₂) (C _s)	A ^I	2060.4	2061.0	2061.1
	A ^I		1982.5	1982.3
	A ^I		1947.4	1947.3
	A ^I	1921.5	1921.6	1921.0
	A ^{II}	1933.8	1934.1	1934.1
Mo(¹³ CO) ₅ (N ₂) (C _{4v})	A ₁	2045.5	2045.9	2046.2
	A ₁	1920.6	1921.2	1920.6
	B ₁		1966.3	1966.0
	E	1933.8	1934.1	1934.1

Çizelge 3.8. Bazı M(CO)₅ ve M(CO)₅L tipi moleküller için ¹³CO-izotopomer, Cotton-Kraihanzel ve önerilen yöntemler ile hesaplanan B₁ frekansları

Bileşik	Ka y	Hesaplanan B ₁ Frekansları (cm ⁻¹)		
		¹³ CO	CKM	Önerilen Yöntem
(N ₂)Mo(CO) ₅	6	2011.1	2013.0	2010.8
(H ₂)Cr(CO) ₅	48	2009.1	2010.3	2005.5
(H ₂)Mo(CO) ₅	48	2011.0	2014.6	2010.9
(H ₂)W(CO) ₅	48	2003.6	2010.0	2004.6
Cr(CO) ₅	41	1998.7	1999.7	2000.4
DRe(CO) ₅	5	2051	2049.9	2047.9
BrMn(CO) ₅	10	2080.4	2076.7	2084.4
BrMn(CO) ₅	30	2082.5	2076.2	2083.3
(CF ₃)Mn(CO) ₅	10	2073.8	2071.3	2072.4
(CH ₃)Mn(CO) ₅	10	2039.8	2042.4	2042.7
HMn(CO) ₅	10	2042.6	2045.5	2044.2

Çizelge 3.9 Bazı $M(\text{CO})_5$ ve $M(\text{CO})_5\text{L}$ tipi moleküller için $\beta=0.80$ değeri ile hesaplanan B_1 frekansları kullanılarak hesaplanan kuvvet ve etkileşim sabitleri

Bileşik	K y n	Frekanslar (cm^{-1})				Hesaplanan Kuvvet Sabitleri ($\text{mdyn}/\text{Å}^0$)				
		$A_1^{(1)}$	$A_1^{(2)}$	E	B_1	k_1	k_2	k_c	k_c^1	k_t
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{I}^-$	1	2045	1856	1915	1962.5	14.21	15.44	0.447	0.259	0.631
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Br}^-$	1	2055	1857	1921	1971	14.24	15.56	0.470	0.262	0.656
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cl}^-$	1	2058	1856	1921	1972	14.24	15.58	0.480	0.270	0.671
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{I}^-$	1	2061	1857	1925	1976	14.25	15.64	0.483	0.266	0.668
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Br}^-$	1	2062	1856	1924	1979	14.24	15.63	0.490	0.269	0.678
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Cl}^-$	1	2063	1850	1923	1976	14.16	15.63	0.503	0.271	0.689
$\text{W}(\text{CO})_5\text{I}^-$	1	2060	1854	1917	1969	14.21	15.54	0.489	0.289	0.697
$\text{W}(\text{CO})_5\text{Br}^-$	1	2063	1849	1915	1969	14.15	15.54	0.508	0.298	0.722
$\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}^-$	1	2065	1847	1913	1968	14.12	15.52	0.517	0.309	0.740
$\text{W}(\text{CO})_5(4\text{-CNpyr})$	19	2072	1929	1936	1973	15.27	15.78	0.347	0.349	0.638
$[\text{V}(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)]^-$	43	1964	1823	1858	1894	13.64	14.44	0.325	0.218	0.491
$[\text{V}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3]^-$	43	1967	1823	1859	1895	13.64	14.46	0.329	0.226	0.499
$[\text{V}(\text{CO})_5(\text{AsPh}_3)]^-$	43	1967	1827	1859	1894	13.70	14.46	0.321	0.231	0.497
$[\text{V}(\text{CO})_5(\text{PPh}_2\text{NMe}_2)]^-$	43	1967	1820	1855	1892	13.60	14.42	0.337	0.236	0.516
$[\text{V}(\text{CO})_5(\text{PPh}_2\text{SnPh}_3)]^-$	43	1966	1827	1857	1892	13.59	14.43	0.329	0.235	0.500
$[\text{V}(\text{CO})_5(\text{PBut}_3)]^-$	43	1960	1815	1858	1894.5	13.53	14.42	0.322	0.200	0.476
$[\text{V}(\text{CO})_5(\text{PphMe}_2)]^-$	43	1964	1819	1858	1894.5	13.59	14.44	0.332	0.215	0.492
$[\text{V}(\text{CO})_5(\text{PPh}_2\text{Cl})]^-$	43	1966	1827	1857	1892	13.70	14.43	0.319	0.235	0.500
$[\text{V}(\text{CO})_5(\text{PPh}(\text{NET}_2)_2)]^-$	43	1969	1831	1857	1892	13.75	14.44	0.318	0.247	0.512
$[\text{V}(\text{CO})_5(\text{PEt}_3)]^-$	43	1960	1810	1857	1895	13.46	14.41	0.344	0.196	0.483
$[\text{V}(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)]^-$	43	1958	1808	1850	1888	13.43	14.33	0.343	0.214	0.501
$[\text{V}(\text{CO})_5(\text{PPh}(\text{OEt})_2)]^-$	43	1970	1825	1860	1897	13.68	14.48	0.335	0.229	0.510
$[\text{V}(\text{CO})_5(\text{P}(\text{Prop})_3)]^-$	43	1958	1813	1856	1892.5	13.50	14.39	0.331	0.199	0.476
$[\text{V}(\text{CO})_5(\text{SbPh}_3)]^-$	43	1965	1832	1857	1891	13.76	14.42	0.307	0.237	0.494
$[\text{V}(\text{CO})_5(\text{P}(\text{OPh})_3)]^-$	43	1982	1844	1858	1893	13.95	14.50	0.319	0.295	0.560
$[\text{V}(\text{CO})_5(\text{PPh}_2\text{F}_2)]^-$	43	1987	1827	1857	1898	13.73	14.53	0.371	0.287	0.598
$[\text{V}(\text{CO})_5(\text{PO}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{Et})]^-$	43	1981	1840	1858	1894	13.89	14.50	0.327	0.286	0.559
$\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{N}_2)$	43	2086	1965	1975	2005.8	15.79	16.29	0.298	0.283	0.532
$\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$ (L=benzen)	44	2083	1921	1948	1989	15.17	15.98	0.392	0.321	0.647
L=naftalin	44	2081	1930	1950	1988	15.29	15.98	0.365	0.322	0.624
L=antracen	44	2082	1932	1951	1989	15.32	16.00	0.364	0.322	0.624
L=fenantren	44	2082	1934	1952	1990	15.35	16.01	0.361	0.318	0.620
L=pyrene	44	2083	1936	1954	1991	15.38	16.04	0.356	0.319	0.614
L=bifenil	44	2083	1922	1949	1990	15.18	15.99	0.391	0.317	0.643
L=toluen	44	2083	1921	1947	1988	15.17	15.96	0.392	0.325	0.651
L=p-ksilen	44	2082	1920	1945	1986	15.15	15.94	0.392	0.329	0.655
L=mesitilen	44	2082	1915	1943	1985.5	15.08	15.92	0.404	0.329	0.666
L=1,2,3-trimetilbenzen	44	2081	1915	1944	1986	15.08	15.92	0.401	0.323	0.657
L=piridin	44	2074	1919	1932	1972	15.13	15.75	0.376	0.354	0.669
L=furan	44	2090	1919	1949	1992.5	15.15	16.02	0.415	0.333	0.679

Çizelge 3.9 'in devamı

L=furan	44	2083	1935	1950	1989	15.37	15.99	0.361	0.330	0.632
L=tiyofen	44	2092	1921	1952	1995.5	15.18	16.07	0.416	0.330	0.676
L=tiyofen	44	2085	1937	1953	1991	15.40	16.04	0.362	0.326	0.629
L=tetrahidrofuran	44	2077	1912	1934	1976	15.03	15.79	0.398	0.347	0.679
L=cis-stilben	44	2084	1967	1952	1982	15.82	16.00	0.287	0.371	0.609
Cr(CO) ₅ (N ₂)	44	2087	1967	1975	2006	15.82	16.30	0.295	0.286	0.531
Cr(CO) ₅ (MeTHF)	7	2075	1884	1935	1983	14.64	15.81	0.457	0.301	0.681
Mo(CO) ₅ (O(Pr) ₂)	7	2079	1893	1940	1987	14.77	15.88	0.447	0.303	0.676
W(CO) ₅ (OEt ₂)	7	2074	1908	1931	1973	14.97	15.74	0.399	0.346	0.678
W(CO) ₅ (CH ₃ CN)	7	2083	1931	1948	1987	15.31	15.97	0.370	0.332	0.643
W(CO) ₅ (DMF)	7	2067	1847	1948	1917	13.99	15.52	0.416	0.429	0.671
W(CO) ₅ (Me ₂ CO)	7	2067	1847	1920	1975	14.13	15.61	0.521	0.289	0.722

Bilindiği üzere bir moleküle ait seküler denklemlerin çözümü, seküler denklem içindeki gerilme ve etkileşim kuvvet sabitlerinin değerlerinin tespitidir. B₁ modu IR spektroskopisinde gözlenmeyen moleküller için, $\beta=0.80$ ile hesaplanan B₁ frekans değerleri, analitik yöntemde kullanılarak kuvvet sabitleri hesaplanmıştır (Çizelge 3.9).

3.3. M(CO)₅ ve M(CO)₅L Tipi Moleküller İçin C-O Gerilme Bandlarının Simetrik Etiketlenmesi

M(CO)₅ ve M(CO)₅L tipi moleküllere ait seküler denklemlerin çözümünde moleküllere ait IR spektrumlarında gözlenen bandların simetrik etiketlenmeside çok önemlidir. Simetrik etiketleme için önerilen bazı yöntemlerden bölüm 1.5.5 ve 1.5.6'da bahsedilmiştir. Bu yöntemlerden Cotton-Kraihanzel yöntemi M(CO)₄L₂ yapısında bir molekülde için denenmiş ve yöntemin bandların simetrik etiketlenmesinde oldukça başarılı olduğu görülmüştür. Bu çalışmada da M(CO)₅ ve M(CO)₅L tipi moleküller üzerinde aynı yöntem denenmiş ve $\beta=0.80$ değerinin simetrik etiketlemede kullanımı araştırılmıştır. Moleküllerin altı farklı etiketlemesi için β değerleri hesaplanmış ve $\beta=0.80$ değerine en yakın olan değer $\lambda_1 > \lambda_3 > \lambda_4 > \lambda_2$ etiketlemesine ait olduğu (Çizelge 3.10) ve bunun Cotton-Kraihanzel ile yapılan etiketleme ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca bu etiketlemenin başka çalışmalarda [9,12,15] önerilen etiketleme ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

Çizelge 3.10. $\beta=0.80$ değerinin band etiketlemede kullanılması

Molekül	Etiket No	Frekans				β
		$A_1^{(1)}$	$A_1^{(2)}$	B_1	E	
$(Ph_3Ge)Mn(CO)_5$	1	2097	2032	2006	2002	0.942
	2	2097	2032	2002	2006	1.066
	3	2097	2006	2032	2002	0.752
	4	2097	2002	2032	2006	0.785
	5	2097	2002	2006	2032	1.377
	6	2097	2006	2002	2032	1.492
$(C_4F_5)Re(CO)_5$	1	2144	2073	2038	2012	0.732
	2	2144	2073	2012	2038	1.578
	3	2144	2038	2073	2012	0.635
	4	2144	2012	2073	2038	0.790
	5	2144	2012	2038	2073	0.361
	6	2144	2038	2012	2073	2.356
$(Py)Mo(CO)_5$	1	2079	1987	1944	1890	0.630
	2	2079	1987	1890	1944	2.421
	3	2079	1944	1987	1890	0.582
	4	2079	1890	1987	1944	0.815
	5	2079	1890	1944	1987	1.294
	6	2079	1944	1890	1987	3.553
$(Cy)W(CO)_5$	1	2071	1974	1929	1894	0.735
	2	2071	1974	1894	1929	1.564
	3	2071	1929	1974	1894	0.640
	4	2071	1894	1974	1929	0.797
	5	2071	1894	1929	1974	1.314
	6	2071	1929	1894	1974	2.290
$(H_2)W(CO)_5$	1	2098.2	2003.6	1972.2	1971.4	0.992
	2	2098.2	2003.6	1971.4	1972.2	1.009
	3	2098.2	1972.2	2003.6	1971.4	0.796
	4	2098.2	1971.4	2003.6	1972.2	0.800
	5	2098.2	1971.4	1972.2	2003.6	1.329
	6	2098.2	1972.2	1971.4	2003.6	1.343
$Cr(CO)_5$	1	2087.8	1998.7	1960.8	1931.8	0.754
	2	2087.8	1998.7	1931.8	1960.8	1.482
	3	2087.8	1960.8	1998.7	1931.8	0.655
	4	2087.8	1931.8	1998.7	1960.8	0.805
	5	2087.8	1931.8	1960.8	1998.7	1.321
	6	2087.8	1960.8	1931.8	1998.7	2.113

Çizelge 3.10 'un devamı

(Br)Mn(CO) ₅	1	2133.2	2080.4	2051	1999.6	0.507
	2	2133.2	2080.4	1999.6	2051	37.71
	3	2133.2	2051	2080.4	1999.6	0.504
	4	2133.2	1999.6	2080.4	2051	0.820
	5	2133.2	1999.6	2051	2080.4	1.282
	6	2133.2	2051	1999.6	2080.4	58.71
[(MeO) ₃ As]Mo(CO) ₅	1	2088	2006	1975	1968	0.921
	2	2088	2006	1968	1975	1.093
	3	2088	1975	2006	1968	0.748
	4	2088	1968	2006	1975	0.795
	5	2088	1968	1975	2006	1.348
	6	2088	1975	1968	2006	1.507
[(MeO) ₃ P]Mo(CO) ₅	1	2080	1993	1962	1952	0.897
	2	2080	1993	1952	1952	1.130
	3	2080	1962	1993	1952	0.742
	4	2080	1952	1993	1962	0.805
	5	2080	1952	1962	1993	1.320
	6	2080	1962	1952	1993	1.532
(C ₄ F ₅)Re(CO) ₅	1	2144	2073	2038	2012	0.732
	2	2144	2073	2012	2038	1.578
	3	2144	2038	2073	2012	0.635
	4	2144	2012	2073	2038	0.790
	5	2144	2012	2038	2073	0.361
	6	2144	2038	2012	2073	2.356
(H)Mn(CO) ₅	1	2116.7	2042.0	2014.5	2006.7	0.905
	2	2116.7	2042.0	2006.7	2014.5	1.12
	3	2116.7	2014.5	2042.0	2006.7	0.743
	4	2116.7	2006.7	2042.0	2014.5	0.8
	5	2116.7	2006.7	2014.5	2042.0	1.33
	6	2116.7	2014.5	2006.7	2042.0	1.528
[PPh ₂ (C ₆ H ₅)]Mo(CO) ₅	1	2080	1989	1957	1950	0.928
	2	2080	1989	1950	1957	1.08
	3	2080	1957	1989	1950	0.759
	4	2080	1950	1989	1957	0.802
	5	2080	1950	1957	1989	1.326
	6	2080	1957	1950	1989	1.46
(N ₂)Mo(CO) ₅	1	2092.8	2011.1	1978.2	1964.4	0.855
	2	2092.8	2011.1	1964.4	1978.2	1.203
	3	2092.8	1978.2	2011.1	1964.4	0.71
	4	2092.8	1964.4	2011.1	1978.2	0.796
	5	2092.8	1964.4	1978.2	2011.1	1.344
	6	2092.8	1978.2	1964.4	2011.1	1.688

Çizelge 3.10 'un devamı

(H ₂)Cr(CO) ₅	1	2094.0	2009.1	1974.3	1971.5	0.968
	2	2094.0	2009.1	1971.5	1974.3	1.034
	3	2094.0	1974.3	2009.1	1971.5	0.761
	4	2094.0	1971.5	2009.1	1974.3	0.779
	5	2094.0	1971.5	1974.3	2009.1	1.397
	6	2094.0	1974.3	1971.5	2009.1	1.458
(H ₂)Mo(CO) ₅	1	2097.7	2011	1978.6	1971.5	0.924
	2	2097.7	2011	1971.5	1978.6	1.089
	3	2097.7	1978.6	2011	1971.5	0.751
	4	2097.7	1971.5	2011	1978.6	0.796
	5	2097.7	1971.5	1978.6	2011	1.345
	6	2097.7	1978.6	1971.5	2011	1.496
(CF ₃)Mn(CO) ₅	1	2134.5	2073.8	2043.4	2019.5	0.717
	2	2134.5	2073.8	2019.5	2043.4	1.649
	3	2134.5	2043.4	2073.8	2019.5	0.626
	4	2134.5	2019.5	2073.8	2043.4	0.791
	5	2134.5	2019.5	2043.4	2073.8	1.359
	6	2134.5	2043.4	2019.5	2073.8	2.475
(CH ₃)Mn(CO) ₅	1	2111.4	2039.8	2012	1990	0.765
	2	2111.4	2039.8	1990	2012	1.443
	3	2111.4	2012	2039.8	1990	0.666
	4	2111.4	1990	2039.8	2012	0.814
	5	2111.4	1990	2012	2039.8	1.297
	6	2111.4	2012	1990	2039.8	2.004
(H)Mn(CO) ₅	1	2118	2042.6	2016	2007	0.893
	2	2118	2042.6	2007	2016	1.135
	3	2118	2016	2042.6	2007	0.74
	4	2118	2007	2042.6	2016	0.807
	5	2118	2007	2016	2042.6	1.315
	6	2118	2016	2007	2042.6	1.536

4. SONUÇLAR

1) Büyük molekülü L grubu içeren $M(CO)_5L$ tipinde C_{4V} simetri nokta grubundaki moleküllerin IR spektrumunda gözlenen frekanslarından

$$\beta = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_4}$$

şeklinde bir β parametresi tanımlanmış ve bu değer için 0.80 ± 0.02 olduğu bulunmuştur.

2) Tanımlanan bu β parametresi kullanılarak B_1 modu infrared inaktif olan C_{4V} simetrisindeki $M(CO)_5$ ve $M(CO)_5L$ tipi moleküllerin B_1 frekansı hesaplanmıştır.

3) Önerilen yöntemin geçerliliğini test etmek üzere, önerilen yöntem ile hesaplanan B_1 frekanslarının

$$\Delta S = \sqrt{\frac{\Delta \nu^2}{N}}$$

eşitliği ile gözlenen frekanslara göre standart sapmaları hesaplanmış ve hesaplanan bu standart sapmaların literatürde önerilen diğer yöntemlerle uyum içinde olduğu görülmüştür.

4) Gözlenen $A_1^{(1)}$, $A_1^{(2)}$ ve E frekansları ile önerilen yöntemle hesaplanan B_1 frekansları analitik yöntemde kullanılarak CO-ayrım kuvvet sabitleri hesaplanmıştır.

5) Tanımlanan β parametresi simetrik etiketlemede kullanılmış ve önerilen $\lambda_1 > \lambda_3 > \lambda_4 > \lambda_2$ etiketlemesinin Cotton-Kraihanzel tarafından yapılan etiketleme ile uyumlu olduğu ve ayrıca Cotton-Kraihanzel yöntemine göre uygulanmasının oldukça kolay olduğu görülmüştür.

5. KAYNAKLAR

1. Abel, E.W., Butler, I.S., Intensity of the Carbonyl Stretching Modes in Certain Halogecarbonyl Derivates of Chromium, Tungsten, Manganese, Rhenium and Iron: *Trans. Faraday Soc.*, 45, 63, (1967).
2. Balhausen, C.J., Gray, H.B., *Molecular Orbital Theory*, W.A. Benjamin Inc., New York, (1965).
3. Bond, S.T., Duffy, N.V., Monosubstituted Group VIB Carbonyls: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 3241, (1973).
4. Braterman, P.S., *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press. New York, (1975).
5. Braterman, P.S., Harril, R.W., Kaesz, H.D., Spectroscopic Studies of Isotopically Substituted Metal Carbonyls. II. Assignment of Carbonyl Stretching Absorptions and Their Interaction with Metal-Hydrogen Stretching Modes in Pentacarbonyl Hydrides: *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2851, (1967).
6. Burdett, J.K., Downs, A.J., Gaskill, G.P., Graham, M.A., Turner, J.J., Turner, R.F., Characterization by Infrared and Raman Spectroscopy of Matrix-Isolated $M(\text{CO})_5\text{N}_2$ ($M=\text{Cr}$, Mo , or W) Produced by Photolysis of $M(\text{CO})_6$: *Inorg., Chem.*, 17, 523, (1978).
7. Cotton, F.A., Force Constants and Assignment of CO Stretching Modes: *Inorg. Chem.*, 3, 703, (1964).
8. Cotton, F.A., *Chemical Application of Group Theory*, Wiley- Interscience, New York, (1970).
9. Cotton, F.A., Kraihanzel, C.S., Vibrational Spectra and Bonding in Metal Carbonyls. I. Infrared Spectra of Phosphine-substituted Group VI Carbonyls in the CO Stretching Region: *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4432, (1962).

10. Cotton, F.A., Musco, A., Yagupsky, G., Vibrational Spectra and Bonding in Metal Carbonyls. V. New Data for $\text{XM}(\text{CO})_5$ Molecules and Further Examination of Simplified Force Fields: *Inorg. Chem.*, 6, 1357, (1967).
11. Cotton, F.A., Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, (1980).
12. Dalton, J., Paul, I., Stone, F.G.A., Spectroscopic Studies on Organometallic Compounds. Part XV. Infrared Spectra of Pentacarbonylmetal Fluorocarbon Complexes in the Carbonyl Stretching Region: *J. Chem. Soc.(A)*, 1212, (1968).
13. Dalton, J., Paul, I., Stone, F.G.A., Spectroscopic Studies on Organometallic Compounds. Part XIV. Infrared Spectra of Tricarbonylmolybdenum Complexes in the Carbonyl Stretching Region: *J. Chem. Soc.(A)*, 1195, (1968).
14. Darensbourg, D.J., Murphy, M.A., The solution Photosubstitution Chemistry of Triphenylphosphine Derivates of Molybdenum Hexacarbonyls: *Am. Chem. Soc.*, 18, 463, (1978).
15. Delbeke, F.T., Claeys, E.G., Van der Kellen, G.P., De Caluwe, R.M., A More Exact Method for Evaluation of CO Stretching Force Constants of Pentacarbonyl Complexes of Transition Metals, Based on the Cotton and Kraihanzel Force Fields: *J. Organomet. Chem.*, 23, 497, (1970).
16. Demitras, G. C., Russ, C. R., Salmon, J. F., Weber, J. H., Weiss, G. S., *Inorganic Chemistry*, Prentice-Hall, New Jersey, (1972).
17. El-Sayed, M.A., Kaesz, H.D., Infrared Spectra and Structure of the tetracarbonyl Halide Dimers of Manganese, Technetium and Rhenium: *J. Mol. Spectry.*, 9, 310, (1962).
18. Farona, M.F., Wojcicki, A., The Synthesis of Thiocyanatopentacarbonylmanganese(I) and Studies on Manganese-Thiocyanate Bonding: *Inorg. Chem.*, 4, 857, (1965).

19. Glyn, P., Johnson, F.P.A., George, M.W., Lees, A.J., Turner, J.J., Time-Resolved Infrared Spectrum of the MLCT Excited State of $W(CO)_5(4-CNpyr)$ (4-CNpyr = 4-cyanopyridine): Photophysics and Photochemistry: *Inorg. Chem.*, 30, 3543, (1991).
20. Graham, W.A.G., An Approach to Separation of Inductive and Mesomeric Effects in Complexes of the types $LMn(CO)_5$ and $LMn(CO)_5$: *Inorg. Chem.*, 7/2, 315, (1968).
21. Gregory, M.F., Poliakoff, M., Turner, J.J., Infrared Spectra of ^{13}CO -Enriched $Ru(CO)_5$ in Liquid Xenon. The Energy-Factored Force-Field: *J. Mol. Struct.*, 127, 247, (1985).
22. Haas, H., Sheline, R.K., Analysis of the Infrared Spectra of Metal Carbonyls, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 695, (1967).
23. Haines, L.M., Stiddard, M.H.B., Vibrational Spectra of Transition Metal Carbonyl Complexes, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 12, 53, (1969).
24. Hileman, J.C., *Prep. Inorg. Reactions*, 1, 77, W.L. Jolly, Ed. Wiley (Interscience) New York, (1964).
25. Huhey, J.E., *Inorganic Chemistry*, Sec. Ed., New York, (1978).
26. Jernigan, R.T., Brown, R.A., Dobson, G.R., Octahedral Metal Carbonyls: XXVI. Carbonyl Stretching Spectra and Force Constants for cis-disubstituted Derivates of the Group VI-B Metal Carbonyls, *J. Coord. Chem.*, 2, 47, (1972).
27. Jetz, W., Simons, P.B., Thompson, J.A.J., Graham, W.A.G., Organometallic Compounds with Metal-Metal Bonds. IV. Pentacarbonylmanganese and Pentacarbonylrhenium Derivates of Silicon, Germanium, Tin, and Lead. Preparation and Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Studies: *Inorg. Chem.*, 5, 2217, (1966).
28. Johnson, B.F.G., Lewis, J., Miller, J.R., Robinson, B.H., Robinson, P.W., Wojcicki, A., ^{18}Co Exchange Studies on $M(CO)_5X$ Systems ($X=Cl$ or Br): *J. Chem. Soc(A)*, 522, (1968).
29. Jones, L.H., in S. Kirschner (Ed.), *Advances in the Chemistry of Coordination Compounds*, Macmillan, New York, (1961).

30. Kaesz, H.D., Bau, R., Hendrickson, D., Smith, J.M., Spectroscopic Studies of Isotopically Substituted Metal Carbonyls. I. Vibrational Analysis of Metal Pentacarbonyl Halides: *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1967, 2851, (1967).
31. Kaya, C., An Analytical Approach to Obtaining A Valid Solution to the Secular Equations for Cis-disubstituted Octahedral Metal-Carbonyls: *Spectrochimica Acta A*, 50, 6, 1101, (1994).
32. Kaya, C., A Simple Method for Calculating the Force Field of $M(CO)_5L$ and Square Pyramidal $M(CO)_5$ Complexes: *Spectrochimica Acta*, 52A, 615, (1996).
33. Kraihanzel, C.S., Cotton, F.A., Vibrational Spectra and Bonding in Metal Carbonyls. II. Infrared Spectra of Amine-Substituted Group VI Carbonyls in the CO Stretching Region: *Inorg. Chem.*, 2, 533, (1963).
34. Longato, B., Martin, B.D., Norton, S.R., Anderson, O.P., Synthesis and Solution Properties of the Heterobimetallic Complexes $Cp_2ZrMe(\mu-OC)Cr(CO)_2Cp$, $Cp_2ZrMe(\mu-OC)Mo(CO)_2Cp$, $Cp_2ZrMe(\mu-OC)W(CO)_2Cp$ and of Their Carbonylation Derivates Structure of $Cp_2ZrMe(\mu-OC)Mo(CO)_2Cp$: *Inorg. Chem.*, 24, 1389, (1985).
35. Miessler, G.L., Tarr, D.A., *İnorganik Kimya*, Palme Yay., Ankara, (2002).
36. Mond, L., Hirtz, H., Cowap, M.D., Some New Metallic Carbonyls: *J. Chem. Soc.*, 97, 798, (1910).
37. Mond, L., Langer, C., Quincke, F., Action on Carbon-Monoxide on Nickel: *J. Chem. Soc.*, 57, 749, (1890).
38. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley-Interscience, New York, (1977).
39. Orchin, M., Jaffe, H.H., *Symetry, Orbitals and Spectra*, Wiley-Interscience, New York, (1971).
40. Orgell, L.E., The Infrared Spectra of Substituted Metal Carbonyls, *Inorg. Chem.*, 3, 303, (1964).

41. Perutz, R.N., Turner, J.J., Photochemistry of the Group VI Hexacarbonyls in Low-Temperature Matrices II. Infrared Spectra and Structures of ^{13}CO -Enriched Hexacarbonyls and Pentacarbonyls of Chromium, Molybdenum and Tungsten, *Inorg. Chem.*, 14, 262, (1975).
42. Purcel, K.F., Kotz, J.C., *Inorganic Chemistry*, Hong Kong, (1977).
43. Rehder, D., Schmidt, J., ^{51}V -NMR und IR-Untersuchungen an $[\text{V}(\text{CO})_5\text{EZ}_3]$ Komplexen: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 333, (1974).
44. Stolz, I.W., Haas, H., Sheline, R.K., Infrared Spectroscopic Evidence for New Metal Carbonyl Complexes with Aromatic Ligands: *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 716, (1965).
45. Timney, J.A., Ligand Effect Constants. A New Method for Predicting the Carbonyl Stretching Frequencies in Transition-Metal Compounds: *Inorg. Chem.*, 18, 9, 2502, (1979).
46. Timney, J.A., Helsop, W.C., Cotton Durable Force-Field Approximation. An Explanation: *Spectrochimica Acta A*, 48, 8, 1189, (1992).
47. Tunalı, N.K., Özkar, S., *Anorganik Kimya*, G.Ü. Yayınları, Ankara, (1993).
48. Upmacis, R.K., Poliakoff, M., Turner, J.J., Structure and Thermal Reactions of Dihydrogen Complexes: The IR Characterization of $\text{M}(\text{CO})_5(\text{H}_2)$ ($\text{M}=\text{Cr}$, Mo and W) and $\text{cis-Cr}(\text{CO})_4(\text{H}_2)_2$ in Liquid Xenon Solution and the Formation of HD During Exchange of H_2 and D_2 : *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 3645, (1986).
49. Wilson, E.B., Decius, J.C., Cross, P.C., *Molecular Vibrations (The Theory Infrared and Raman Vibrational Spectra)*, McGraw-Hill Book Company, New York, (1955).

ÖZGEÇMİŞ

04.07.1977 tarihinde Samsun'da doğdum. İlk ve orta öğrenimini sırasıyla Fatsa ve Trabzon'da tamamladım. 1995 yılında girdiğim 19 Mayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü'nü 1999 yılında bitirdim.

2000 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Anorganik Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladım, aynı yıl bu bölüme araştırma görevlisi olarak girdim. Halen bu görevimi sürdürmekteyim. Evliyim.